

SÉRIE A, N° 3183

N° D'ORDRE :

4055

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES HERVÉ

- 1^{re} THÈSE. — LA FORME DES RAIES EN RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ET LA MESURE DIRECTE DES MOMENTS.
- 2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. KASTLER.....	<i>Président.</i>
GRIVET.....	} <i>Examineurs.</i>
BROSSEL.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

SÉRIE A, N° 3183

N° D'ORDRE :

4055

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES HERVÉ

1^{re} THÈSE. — LA FORME DES RAIES EN RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ET LA MESURE DIRECTE DES MOMENTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 16 juin 1958 devant la Commission d'examen.

MM. KASTLER..... *Président.*

GRIVET..... }
BROSSEL..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRES

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	GALLIEN	T	Embryologie.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale	ECHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	DE COGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.)
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	THIELLER	T	Physique du Globe.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
JAUGIER	T	Physiologie générale.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	PONCIN	T	Mécanique des fluides
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	QUELET	T	Chimie organique.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PLANTFOL	T	Botanique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	COUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JUNG	T	Pétrographie.
BOULIGAND	T	Application de l'Analyse à la Géométrie	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
WYART	T	Minéralogie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
TEISSIER	T	Zoologie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.)
PIVETEAU	T	Paléontologie.	HOCART	T	Minéralogie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
LAFFITTE	T	Chimie générale.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.)
FAYARD	T	Mécanique générale.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biol. animale (S.P.C.N.).	GUINIER	T	Physique génér. (P.C.B.)
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Physiologie comparée.
P. DRACH	T	Zoologie.	FORGET	T	Calcul des probabilités.
KASTLER	T	Physique.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
EPHRUSSI	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	MALAVARD	T	Aviation.
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)	NORMANT	T	Chimie organ. (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
M. MORAND	T	Enseignement de Phys.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
SOLEILLET	T	Physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
DANJON	T	Astronomie.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	CHADEFAUD	T	Botanique.
PEITIT	T	Biologie maritime.	DESTIAU	T	Physique (M.P.C.).
			M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
			SALEM	T	Mathématiques générales

PROFESSEURS (suite).

LÉLONG	T	Mathématiques générales.	LEDERER	T	Chimie biologique.
DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.	M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques
EBRESMANN	T	Topologie algébrique.	M ^{me} LÉLONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
FRANÇON		Physique (S.P.C.N.).	COTTE	T	Physique (M.P.C.).
GLANCEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	J.-E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).
GODEMENT	T	Mathémat. (S.P.C.N.).	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.	MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
E. ROCH	T	Géologie.	OLMER	T	Énergétique générale.
SCHATZMANN		Astrophysique.	ROUAULT	T	Physique (Enseignem.).
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	BARCHEWITZ		Chimie physique.
JOLIOT	T	Physique nucléaire et Radioactivité.	BROSSEL		Physique atomique.
LENNUIER		Physique (P.C.B.).	RUSER		Biologie animale (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).
M ^{me} TONNELAT		Théories physiques.	CASTAING		Physique générale.
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	CURIEN		Minéralogie et cristallog.
SOUGHAY		Chimie générale (P.C.B.).	MOYSE		Physiologie végétale.
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
BRUSSET		Chimie minérale.	PANNETIER		Chimie (P.C.B.).
M. LÉVY		Physique théorique.	POSSOMPÈS		Biologie animale (P.C.B.).
LENORMANT		Physiologie.	PULLMAN		Chimie théorique.
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité.
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	TONNELAT		Biologie phys.-chimique.
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	VILLE		Économétrie.
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
			BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).

Secrétaire Général Ch. MONIER.

A MONIQUE, DENIS et ISABELLE HERVÉ

Je suis heureux de remercier M. le Professeur P. Grivet de tout ce que je lui ai dû au cours de l'élaboration de cette Thèse. Il a dirigé l'orientation générale de mon travail, m'a fourni les moyens matériels de le mener à bien au Laboratoire d'Electronique et de Radio-électricité et m'a donné de nombreux conseils d'ordre technique ou théorique. Je lui dois notamment le point de départ de la méthode d'analyse harmonique.

Comme tous les chercheurs du Laboratoire, je suis reconnaissant à M. F. Bertein, pour les séminaires où il nous initie à la mécanique quantique et à la théorie des solides. Je le remercie personnellement pour l'entretien que nous avons eu à propos des formules de Kramers-Kronig.

J'ai bénéficié tout au long de mon travail, de l'atmosphère d'entraide loyale qui règne dans l'équipe de résonance de notre Laboratoire. Je ne puis ici citer tous les noms, mais je tiens à remercier particulièrement Mlle Ginette Berthet qui m'a initié à la résonance électronique et à la technique des hyperfréquences et a toujours été pour moi d'un conseil précieux.

Mme Chervin a assuré la frappe de cette thèse dans des conditions exceptionnelles de rapidité et de précision. J'ai pu ainsi mesurer toute l'étendue de son dévouement que quatre années de laboratoire m'avaient déjà fait apprécier.

M. Guerber a effectué avec goût et précision le tirage des épreuves. M. Courteau a réalisé la plupart des montages électroniques décrits dans cette thèse et a, de plus, tiré les photographies et plans. M. Gonçalves a réalisé les diapositives pour la soutenance. M. Laurençon, aidé de MM. Chabert, Bouscarel et Boch, a assuré l'usinage des pièces avec sa compétence habituelle.

Que tous trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

LA FORME DES RAIES EN RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ET LA MESURE DIRECTE DES MOMENTS ⁽¹⁾

Par JACQUES HERVÉ

CHAPITRE PREMIER

La forme de raie en résonance paramagnétique.

Objet et plan de la Thèse. — Notre but était d'étudier expérimentalement la forme des raies en résonance paramagnétique électronique et de comparer nos résultats de façon aussi directe que possible avec la théorie. Nous rappelons dans ce premier chapitre les principales théories de la forme de raie ; nous verrons que, plutôt que la forme analytique des courbes d'absorption, les théories prévoient les valeurs de leurs moments :

$$\overline{(f - f_0)^n} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f) \cdot (f - f_0)^n \cdot df}{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f) \cdot df} \quad (1)$$

ou bien les temps T_2 définis par :

$$T_2 = \frac{1}{2} \frac{\chi_2(f_0)}{\int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f) \cdot df} \quad (2)$$

où χ_2 = partie imaginaire (absorption) de la susceptibilité complexe

$$\chi = \chi_1 - i\chi_2,$$

f = fréquence du champ radio-électrique,

f_0 = fréquence de résonance.

Pour comparer directement l'expérience et la théorie, il faut donc mesurer les moments et les T_2 des courbes d'absorption expérimentales.

⁽¹⁾ Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques et soutenue le 16 juin 1958 devant la Commission d'examen.

Nous exposerons (chap. II) le principe de deux méthodes originales réalisant cette mesure avec rapidité et précision. Nous décrirons ensuite la mise en œuvre de ces méthodes (chap. III) et les résultats obtenus (chap. IV) dans des cas divers de résonance électronique.

Origines de la forme de raie. — Rappelons les différents facteurs susceptibles d'influencer la forme de raie et l'ordre de grandeur de l'élargissement qu'ils produisent.

Facteurs limitant la durée de vie des états. — Ils produisent un élargissement qui, compté en pulsation, est égal à l'inverse de la durée de vie (principe d'Heisenberg). Ces facteurs sont :

L'ÉMISSION SPONTANÉE. — Pour un spin *unique*, situé *dans le vide*, la durée de vie serait de l'ordre de 10^5 années. En fait l'émission est plus rapide :

a) à cause de l'effet de *cohérence* (Dicke, 1954 ; Fain, 1957) entre les différents spins ;

b) du fait que les spins sont situés, non dans le vide mais dans un *résonateur électromagnétique* (Purcell, 1946).

Quoi qu'il en soit la durée de vie reste supérieure à 10^{-6} sec (Bløembergen et Pound, 1954).

L'ÉMISSION INDUITE PAR LE CHAMP DE RADIATION THERMIQUE. — Même compte tenu du couplage au résonateur (l'effet de cohérence n'intervient plus ici), la durée de vie associée à ce phénomène est de l'ordre de 10^7 sec.

LA RELAXATION SPIN-MILIEU. — Le couplage des spins au « milieu » tend à restaurer la distribution de Boltzmann lorsque celle-ci a été perturbée ; la constante de temps de ce retour à l'équilibre thermique est le temps de relaxation spin-milieu T_1 . Le spin, grandeur purement vectorielle, n'est pas couplé directement aux mouvements du milieu. L'intermédiaire assurant le couplage peut être :

a) le couplage spin-orbite (Kronig, 1939 ; Van Vleck, 1940) ; ce mécanisme explique la relaxation dans les sels paramagnétiques (Bagguley et Griffiths, 1952 ; Eschenfelder et Weidner, 1953) ;

b) l'interaction dipolaire (Waller, 1932). Ce mécanisme peut être prépondérant dans les liquides ; on prévoit alors $T_1 = T_2$;

c) l'énergie d'échange (Bløembergen et Wang, 1954). Cette théorie qui prévoit $T_1 = T_2$ est bien vérifiée dans le cas de substances présentant une forte interaction d'échange, par exemple les radicaux libres (Gabillard et Martin, 1954).

Pour les substances que nous étudierons (sels paramagnétiques et radicaux libres) T_1 est au maximum de l'ordre de 10^{-8} sec. Emission

spontanée et émission induite par le champ thermique ont donc une influence négligeable devant celle de la relaxation.

Interactions avec les particules voisines. — Ce sont :

- le couplage dipolaire magnétique avec les autres électrons ;
- le couplage d'échange avec les autres électrons ;
- le couplage avec les noyaux (interaction hyperfine).

Le calcul de la forme de raie nécessiterait la diagonalisation de l'hamiltonien total du système de spins ; or, cet hamiltonien est beaucoup trop compliqué pour se prêter à de tels calculs. Deux méthodes ont alors été suivies par les théoriciens :

MÉTHODE DES MOMENTS. — Il est possible, sans diagonalisation, de calculer les moments de la courbe d'absorption.

Second moment. — Pour une poudre on trouve :

$$\overline{(f-f_0)^2} = 5,1 \left(\frac{g^2 \beta^2}{h} \right)^2 S(S+1)n^2 + \frac{1}{3} a_1^2 \mathbf{I}^{(1)}(\mathbf{I}^{(1)} + 1) + \frac{1}{3} a_2^2 \mathbf{I}^{(2)}(\mathbf{I}^{(2)} + 1) + \dots \quad (3)$$

Le premier terme représente la contribution du couplage dipolaire avec les électrons (Van Vleck, 1948) ; n est le nombre de spins par centimètre cube.

Le second terme que nous avons calculé (Hervé, 1958) en généralisant un résultat de Van Wieringen (1955), est la contribution de l'interaction hyperfine ; on a supposé que chaque électron est couplé à plusieurs noyaux de spins $\mathbf{I}^{(1)}, \mathbf{I}^{(2)}, \dots$, les constantes de couplage étant respectivement $a_1, a_2, \dots$. Le second moment est indépendant de l'interaction d'échange.

Quatrième moment. — 1^{er} cas : l'interaction hyperfine est négligeable (Van Vleck, 1948). En l'absence d'échange :

$$\overline{(f-f_0)^4} \approx 3[\overline{(f-f_0)^2}]^2$$

ce qui montre que la raie est sensiblement gaussienne. Si l'échange est notable :

$$\overline{(f-f_0)^4} \gg 3[\overline{(f-f_0)^2}]^2$$

et la raie devient plus fine (rétrécissement d'échange).

2^e cas : l'interaction hyperfine est prépondérante (Van Wieringen, 1955). Ici encore le quatrième moment est accru par l'échange ; les composantes de structure hyperfine se resserrent autour de la fréquence centrale.

Influence des mouvements. — Elle a été discutée par Bløembergen, Purcell et Pound (1948). L'effet des mouvements est analogue à celui de l'échange : second moment inchangé mais largeur à mi-hauteur diminuée.

MÉTHODE D'ANDERSON. — Anderson et Weiss (1953) ont introduit et justifié un modèle qui donne sur la forme de raie des indications plus précises que le simple calcul des moments. C'est le modèle de « modulation aléatoire de fréquence ». On suppose que chaque spin absorbe une fréquence f qui varie en fonction aléatoire du temps. L'amplitude de ces variations, caractérisée par une fréquence f_p , est commandée par le couplage dipolaire, la rapidité des variations, caractérisée par la fréquence f_e , est commandée par les mouvements (ou l'échange, assimilé ici à un mouvement). Anderson trouve pour la transformée de Fourier $G_2(\tau)$ de la courbe d'absorption :

$$G_2(\tau) = \exp \left[-\frac{f_p^2}{f_e} \tau \int_0^{f_e \tau} e^{-\frac{\pi}{4} x^2} dx + \frac{2 f_p^2}{\pi f_e^2} \left(1 - e^{-\frac{\pi}{4} f_e^2 \tau^2} \right) \right]. \quad (4)$$

De cette formule, on déduit les moments de la courbe d'absorption :

$$\left. \begin{aligned} \overline{(f - f_0)^2} &= f_p^2 \\ \overline{(f - f_0)^4} &= 3f_p^4 + \frac{\pi}{2} f_p^2 f_e^2 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

expressions compatibles avec les formules de Van Vleck.

Cas limites : a) très faible échange $f_e \ll f_p$; la courbe d'absorption est gaussienne ;

b) très fort échange $f_e \gg f_p$: la courbe a sa partie centrale lorentzienne ; sa demi-largeur à mi-hauteur est $\frac{f_p^2}{f_e}$.

La théorie d'Anderson rend compte également de l'influence de l'échange sur la structure hyperfine. Elle prévoit que l'échange commence par rapprocher les différentes composantes de structure hyperfine puis, après fusion complète, rétrécit la raie unique.

Inhomogénéité de l'aimant. — Dans nos expériences elle n'excédait pas 3 mgauss ; elle était négligeable puisque la raie étudiée la plus fine avait une largeur de 300 mg.

Anisotropie du facteur g . — Nous avons évité cette cause d'élargissement en employant des monocristaux chaque fois qu'elle pouvait intervenir.

La saturation avait une influence négligeable ; le facteur de saturation $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2$ était de l'ordre de 10^{-3} .

Conclusions. — **Forme de la courbe d'absorption prévue par la théorie.** — Nos expériences porteront sur des radicaux libres et des sels paramagnétiques (chap. IV). Nous rencontrerons deux types de raie :

a) **DES RAIES LARGES** (sels paramagnétiques, radicaux libres dilués) pour lesquelles les interactions prépondérantes sont le couplage dipolaire et le couplage hyperfin ; la forme de raie sera donc donnée par les théories des pages 323-324.

b) **DES RAIES A FORT RÉTRÉCISSEMENT D'ÉCHANGE** (radicaux libres concentrés). — Interactions avec les particules voisines et relaxation spin-milieu ont des effets du même ordre sur la forme de raie. La relaxation se fait ici par l'intermédiaire de l'énergie d'échange suivant le mécanisme de Bloembergen et Wang (1954). Or, les théories des pages 323-324 tiennent compte du couplage d'échange, de sorte que l'influence de la relaxation s'y trouve incluse.

En définitive, ces théories permettent dans tous les cas de prévoir la forme de la courbe d'absorption.

Forme de la courbe de dispersion. — Les appareils sont en général sensibles, en même temps qu'à l'absorption, à la dispersion, c'est-à-dire à la partie réelle χ_1 de la susceptibilité complexe. La courbe d'absorption ayant été déterminée, on en déduira la courbe de dispersion au moyen des formules de Kramers (1927) et Kronig (1926) :

$$\left. \begin{aligned} \chi_1(f) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{f' \chi_2(f')}{f'^2 - f^2} df' \\ \chi_2(f) &= -\frac{2}{\pi} f \int_0^{\infty} \frac{\chi_1(f')}{f'^2 - f^2} df' \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Dans les applications (chap. II), nous utiliserons plutôt des formules intermédiaires du calcul de Kramers :

$$\chi_1(f) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi_2(f') df'}{f' - f} \quad (7)$$

$$\chi_2(f) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi_1(f') df'}{f' - f} \quad (8)$$

Les formules de Kramers ne sont valables que s'il n'y a pas saturation (Portis, 1953) ; nous avons vu que c'est toujours le cas dans nos expériences.

Vérification expérimentale des théories. — La vérification de la théorie de Van Vleck nécessite une mesure expérimentale des moments. Pour vérifier la théorie d'Anderson et mesurer ses paramètres f_p et f_e , il suffit en principe d'enregistrer la courbe d'absorption. Cependant la formule (4) serait difficile à vérifier : elle donne $G_2(\tau)$ sous une forme

compliquée et pour passer à $\chi_2(f)$ il faudrait encore opérer sur G_2 la transformation de Fourier. La meilleure façon de vérifier la théorie d'Anderson est encore de mesurer les moments de façon à vérifier les formules (5).

CHAPITRE II

La mesure directe des moments.

Introduction. — Le procédé classique pour mesurer les moments consiste à calculer graphiquement les intégrales figurant dans leur définition (1) en utilisant les courbes d'absorption $\chi_2(f)$ fournies par un spectrographe. Par exemple, pour déterminer le second moment, on



Fig. 1. — Aires à mesurer pour déterminer le second moment.

tracera la courbe $\chi_2(f)$ et la courbe $(f - f_0)^2 \chi_2(f)$ sur papier quadrillé, on mesurera les aires limitées par ces courbes et on fera leur rapport (fig. 1).

Cette méthode est longue et peu précise : pour les grandes valeurs de $(f - f_0)$, la courbe $(f - f_0)^2 \chi_2(f)$ devient en effet très imprécise ; il est ainsi pratiquement impossible d'évaluer correctement la contribution des « ailes » de la courbe ; or, cette contribution est souvent très importante.

Nous avons donc cherché des méthodes expérimentales donnant plus directement les moments. Une méthode séduisante consisterait à obtenir expérimentalement la transformée de Fourier $G_2(t)$ de la courbe d'absorption $\chi_2(f)$. La formule :

$$\overline{(f - f_0)^n} = i^n \left. \frac{d^n G_2(t)}{dt} \right|_{t=0}$$

relie directement le moment d'ordre n à la dérivée d'ordre n de $G_2(t)$ pour $t = 0$, dérivée qu'il est facile de mesurer sur la courbe $G_2(t)$ expérimentale (au moins pour les petites valeurs de n). En résonance nucléaire, on peut obtenir la courbe $G_2(t)$ comme signal de précession libre (Hahn, 1950 ; Abragam, 1955 a) au moyen des techniques d'impulsion fréquemment utilisées. En résonance électronique, les expériences de précession libre sont beaucoup plus difficiles à réaliser, vu

la petitesse des temps de relaxation et aussi la difficulté d'obtenir de fortes puissances aux hyperfréquences. Elles nécessiteraient par exemple l'emploi d'un magnétron à grande puissance (Bloembergen et Wang, 1954). L'installation d'un tel dispositif, indispensable lorsque l'on veut mesurer le temps de relaxation T_1 , ne se justifierait pas pour une simple mesure de moments. Nous allons en effet exposer maintenant deux méthodes de mesure directe des moments, à l'aide d'un spectrographe classique, complété par un dispositif nouveau.

Méthode basée sur l'analyse harmonique (Hervé, 1957 a. c). —

Principe. — Le principe de cette méthode est de ramener les intégrales figurant dans la définition des moments aux intégrales donnant les composantes de Fourier d'un signal périodique; la mesure des moments sera alors un simple problème d'analyse harmonique. Nous allons voir qu'effectivement, les moments sont reliés de façon simple aux composantes de Fourier d'un signal d'absorption obtenu au moyen d'un spectrographe à balayage sinusoïdal.

Dans un tel spectrographe, la fréquence du champ radioélectrique ⁽¹⁾ est, à l'instant t :

$$f = f_0 + \Delta f \sin \Omega t$$

où f_0 est la fréquence de résonance, Δf l'amplitude de balayage, Ω la pulsation du balayage. Le signal d'absorption obtenu est (fig. 2) :

$$s(t) = \gamma_2(f_0 + \Delta f \sin \Omega t) \quad (9)$$

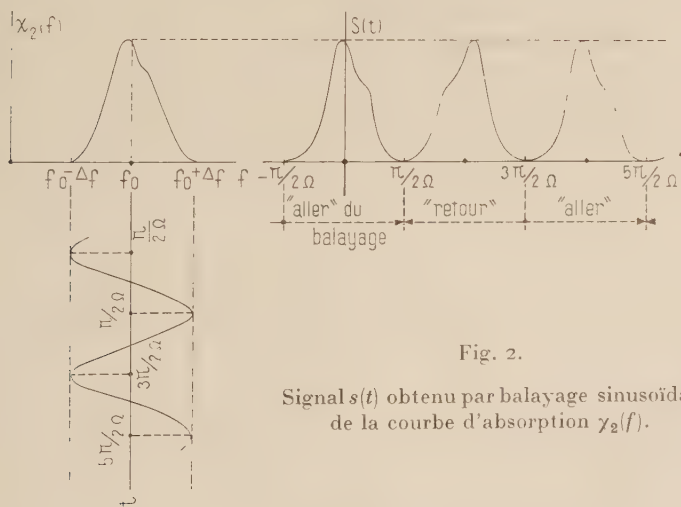


Fig. 2.

Signal $s(t)$ obtenu par balayage sinusoïdal de la courbe d'absorption $\gamma_2(f)$.

⁽¹⁾ L'exposé qui va suivre reste valable, aux notations près lorsque c'est le champ magnétique directeur H et non la fréquence du champ radioélectrique qui varie puisque H et f sont en relation linéaire.

Nous supposons la raie assez étroite pour que le balayage couvre toute la partie significative de la raie. Dans l'expression (1) des moments, nous pouvons donc remplacer l'intervalle d'intégration infini par l'intervalle $(f_0 - \Delta f, f_0 + \Delta f)$ du balayage :

$$\overline{(f - f_0)^n} = M_n / M_0 \quad (10)$$

avec :

$$M_n = \int_{f_0 - \Delta f}^{f_0 + \Delta f} \chi_2(f) \cdot (f - f_0)^n \cdot df \quad (11)$$

ou en tenant compte de (9) :

$$M_n = \Omega \Delta f^{n+1} \int_{-\pi/2\Omega}^{+\pi/2\Omega} s(t) \cdot \sin^n \Omega t \cdot \cos \Omega t \cdot dt. \quad (12)$$

Or $\sin^n \Omega t \cdot \cos \Omega t$ est une combinaison linéaire :

$$\begin{aligned} - \text{ de } \cos (2m - 1) \Omega t & \quad m = 1, 2, \dots (n + 2)/2 & \quad \text{si } n \text{ est pair,} \\ - \text{ de } \sin 2m \Omega t & \quad m = 1, 2, \dots (n + 1)/2 & \quad \text{si } n \text{ est impair.} \end{aligned}$$

M_n est ainsi une combinaison linéaire :

— de :

$$a_{2m-1} = \frac{2\Omega}{\pi} \int_{-\pi/2\Omega}^{+\pi/2\Omega} s(t) \cdot \cos (2m - 1) \Omega t \cdot dt \quad (13)$$

$(m = 1, 2, \dots (n + 2)/2)$ si n est pair,

— de :

$$b_{2m} = \frac{2\Omega}{\pi} \int_{-\pi/2\Omega}^{+\pi/2\Omega} s(t) \cdot \sin 2m \Omega t \cdot dt \quad (14)$$

$(m = 1, 2, \dots (n + 1)/2)$ si n est impair.

Les coefficients de cette combinaison linéaire sont donnés pour les premières valeurs de n , dans le tableau I.

TABLEAU I

$M_0 = \frac{\pi}{2} \Delta f \cdot a_1$	$M_1 = \frac{\pi}{4} \Delta f^2 \cdot b_2$
$M_2 = \frac{\pi}{8} \Delta f^3 \cdot (a_1 - a_3)$	$M_3 = \frac{\pi}{16} \Delta f^4 \cdot (2b_2 - b_4)$
$M_4 = \frac{\pi}{32} \Delta f^5 \cdot (2a_1 - 3a_3 + a_5)$	

Les intégrales a_{2m-1} et b_{2m} ressemblent aux composantes de Fourier du signal $s(t)$ mais l'intervalle d'intégration ne couvre qu'une demi-

période de $s(t)$. Nous étendrons cet intervalle en utilisant la relation (fig. 2) :

$$s\left(\frac{\pi}{\Omega} - t\right) = s(t).$$

$$a_{2m-1} = \frac{\Omega}{\pi} \int_{-\pi/2\Omega}^{3\pi/2\Omega} s_1(t) \cdot \cos(2m-1)\Omega t \cdot dt \quad (15)$$

$$b_{2m} = \frac{\Omega}{\pi} \int_{-\pi/2\Omega}^{3\pi/2\Omega} s_1(t) \cdot \sin 2m\Omega t \cdot dt \quad (16)$$

où $s_1(t)$ est égal à $s(t)$ pendant toute demi-période « aller » du balayage $\left[\left(k - \frac{1}{2}\right)\pi < \Omega t < \left(k + \frac{1}{2}\right)\pi\right]$ et à $-s(t)$ pendant toute demi-période « retour » du balayage $\left[\left(k + \frac{1}{2}\right)\pi < \Omega t < \left(k + \frac{3}{2}\right)\pi\right]$ (fig. 3).

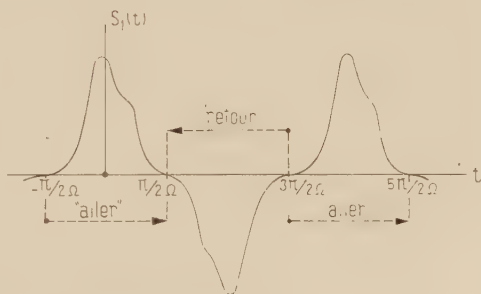


Fig. 3. — Signal $s_1(t)$ correspondant au signal $s(t)$ représenté figure 2.

Sous la forme (15) (16), les intégrales a_{2m-1} et b_{2m} apparaissent comme les composantes de Fourier de la fonction $s_1(t)$; les composantes a_{2m} et b_{2m-1} sont nulles puisque $s_1\left(\frac{\pi}{\Omega} - t\right) = -s_1(t)$.

Application à la mesure des moments. — En définitive la détermination de M_n et par suite des moments se ramène aux trois opérations suivantes :

a) Réalisation du signal $s_1(t)$ que nous désignerons sous le nom de signal *synthétique* par opposition au signal *naturel* $s(t)$ directement fourni par le spectrographe. Cette opération pourra être effectuée par un commutateur transmettant le signal naturel pendant les demi-périodes « aller » et inversant sa polarité pendant les demi-périodes « retour ».

b) Mesure des composantes $a_1, a_3, \dots, a_{n+1}$ si n est pair $b_2, b_4, \dots, b_{n+1}$ si n est impair. Cette opération sera réalisée par un analyseur harmonique.

c) Calcul des moments au moyen des formules du tableau I. Il faudra s'assurer que la contribution des « ailes » de la courbe d'absorp-

tion est négligeable. Pour cela il suffira d'augmenter l'amplitude du balayage, le résultat pour les moments doit rester constant.

Remarques. — 1) Dans le cas fréquent où la raie est symétrique, les harmoniques pairs, $b_2, b_4, \dots$, sont nuls, si le balayage est exacte-

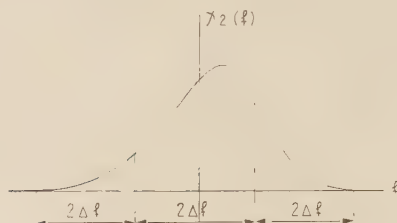


Fig. 4 a. — La raie, trop large pour être balayée en une seule fois, est décomposée en trois segments qui seront balayés successivement.

ment centré sur la fréquence de résonance f_0 . La disparition de ces harmoniques fournit d'ailleurs une vérification du bon centrage du balayage.

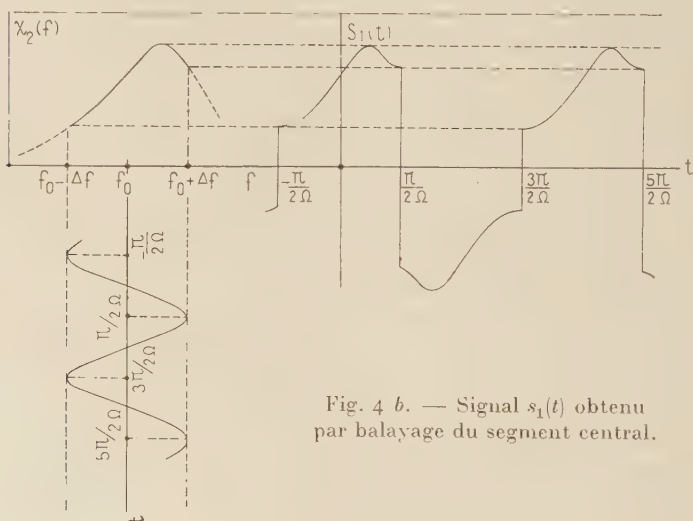


Fig. 4 b. — Signal $s_1(t)$ obtenu par balayage du segment central.

2) Si la raie était trop large pour être balayée en une seule fois, on pourrait appliquer la méthode à une série de segments adjacents de la courbe (fig. 4) puis faire la somme des contributions des différents segments (Hervé, 1957 a).

3) La méthode est intéressante au point de vue du bruit de fond. L'analyseur harmonique qui termine le dispositif est en effet un amplificateur sélectif et le bruit de fond est donc considérablement réduit par rapport aux spectrographes classiques terminés par un amplificateur à large bande. En somme, la méthode réalise, en plus de la mesure des moments, le gain de rapport signal/bruit du dispositif d'identification des raies proposé par Grivet (1951); le principe de ce dispositif est de faire l'analyse harmonique du signal « naturel » $s(t)$.

4) La méthode peut aussi servir à mesurer le temps T_2 associé à la forme de raie par la formule (2).

D'après ce qui précède T_2 , sera en effet donné par :

$$T_2 = \frac{1}{2} \frac{s(0)}{M_0} = \frac{s(0)}{\pi \cdot \Delta f \cdot a_1}$$

a_1 sera mesuré comme indiqué précédemment, $s(0)$ représente la valeur du signal d'absorption $s(t)$ au moment du passage à la résonance; on le mesurera en envoyant le signal $s(t)$ sur un oscilloscope dont on a étalonné la sensibilité verticale.

Mesure sur les « ailes » de la courbe de dispersion (Hervé, 1957, *b* et *c*, 1958). — Principe. — Nous avons vu au chapitre premier que les courbes d'absorption $\chi_2(f)$ et de dispersion $\chi_1(f)$ sont liées par les formules de Kramers-Kronig. A chaque courbe d'absorption correspond une courbe de dispersion et une seule. Ainsi, tout élément (par exemple un moment) défini sur la courbe d'absorption possède une interprétation sur la courbe de dispersion. Nous allons préciser cette interprétation des moments et montrer qu'elle conduit à une détermination assez simple de leur valeur.

Interprétation des moments sur la courbe de dispersion. — Nous emploierons la formule (7). On fera apparaître les moments en portant dans cette formule l'identité :

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{f' - f} &= - \frac{1}{f - f_0} \frac{1}{1 - \frac{f' - f_0}{f - f_0}} \\ &= - \frac{1}{f - f_0} \left[1 + \frac{f' - f_0}{f - f_0} + \dots + \left(\frac{f' - f_0}{f - f_0} \right)^n + \frac{\left(\frac{f' - f_0}{f - f_0} \right)^{n+1}}{1 - \frac{f' - f_0}{f - f_0}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

L'expression (7) devient alors :

$$\chi_1(f) = - \frac{A_0}{f - f_0} - \frac{A_1}{(f - f_0)^2} - \dots - \frac{A_n}{(f - f_0)^{n+1}} - R_n \quad (18)$$

où :

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f') df' \\ A_1 &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f') \cdot (f' - f_0) \cdot df' \\ &\dots\dots\dots \\ A_n &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_2(f') \cdot (f' - f_0)^n df' \\ R_n &= \frac{1}{\pi} \frac{1}{(f - f_0)^{n+1}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi_2(f') \cdot (f' - f_0)^{n+1}}{f - f'} \cdot df' \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

sous réserve que ces intégrales aient un sens, c'est-à-dire que tous les moments jusqu'à l'ordre n inclus soient finis.

Quand $(f - f_0) \rightarrow \infty$, $(f - f_0)^n R_n \rightarrow 0$; la formule définit donc un développement asymptotique (Angot, 1949) de $\chi_1(f')$ suivant les puissances de $1/(f - f_0)$. L'intensité de la raie (égale à πA_0) et les moments (égaux à A_1/A_0 , A_2/A_0 , ...) ont été ainsi reliés de façon simple à la courbe de dispersion.

REMARQUES. — *a*) Les raisonnements précédents tombent en défaut si le moment d'ordre n est infini. Prenons par exemple une raie de Lorentz pour laquelle :

$$\left. \begin{aligned} \chi_2 &= 1/(1 + x^2) \\ \chi_1 &= -(x/1 + x^2) \end{aligned} \right\} \text{ où } x = 2\pi T_2(f - f_0)$$

Le développement asymptotique de χ_1 est :

$$\chi_1 = -\frac{1}{x} + \frac{1}{x^3} - \frac{1}{x^5} + \dots$$

Nous voyons que le premier coefficient (-1) est bien égal à $-A_0$ puisque :

$$A_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{1 + x^2} = 1.$$

Les autres coefficients sont évidemment en désaccord avec la formule (18) puisque les quantités A_2 , A_4 , ..., sont infinies. La largeur d'une raie de cette forme sera caractérisée par le temps T_2 associé, qu'on mesurera sans peine au moyen de la largeur à mi-hauteur. Nous verrons d'ailleurs (p. 336) que, comme la méthode d'analyse harmonique, la présente méthode permet de mesurer le T_2 d'une raie quelconque.

b) Si la raie est symétrique, les coefficients A d'indices impairs sont évidemment nuls.

c) Les formules de Kramers-Kronig ne donnent correctement la correspondance entre χ_1 et χ_2 que si l'on est loin de la saturation. C'est

toujours le cas dans nos expériences. D'ailleurs, même si la raie commençait à être saturée, la méthode présenterait un intérêt. En effet la dispersion est beaucoup moins affectée par la saturation que l'absorption. On peut donc dire que, pratiquement, les formules de Kramers-Kronig associent toujours à une courbe de dispersion donnée la courbe d'absorption que l'on observerait en l'absence de saturation. La méthode donnera les moments de cette courbe d'absorption *non saturée*, c'est-à-dire les moments directement reliés aux interactions.

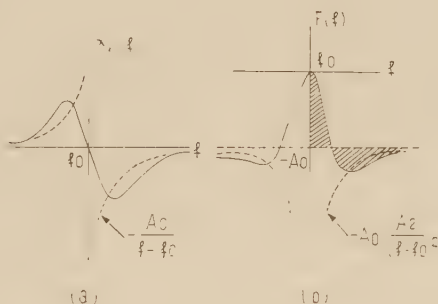
Application à la mesure des moments. — MARCHE A SUIVRE. — L'interprétation des moments sur la courbe de dispersion suggère une méthode pour leur détermination expérimentale. On relèvera expérimentalement la courbe de dispersion et on essaiera de faire coïncider ses branches infinies avec un développement qui sera du type :

$$-\frac{A_0}{f-f_0} - \frac{A_2}{(f-f_0)^3} \dots$$

si l'on suppose la raie symétrique (fig. 5 a).

Fig. 5.

- a) Courbe de dispersion $\chi_1(f)$.
b) Courbe $F(f)$ correspondante.



Les valeurs de $A_0, A_2, \dots$ assurant cette coïncidence fourniront les valeurs des moments. Il sera commode de tracer la courbe (fig. 5 b) :

$$F(f) = (f - f_0) \chi_1(f).$$

A_0 sera égal à l'ordonnée de l'asymptote horizontale, $A_2, \dots$ seront pris de façon que les courbes $F(f)$ et $-\frac{A_0}{f-f_0} - \frac{A_2}{(f-f_0)^3} \dots$ coïncident pour les grandes valeurs de f .

La détermination de A_0 sera améliorée en utilisant une propriété de la courbe $F(f)$: les deux aires hachurées sur la figure 5 sont égales, sous réserve que le second moment soit fini (Hervé, 1958). En effet, la formule (7) donne :

$$F(f) = \frac{f-f_0}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\chi_2(f')}{f'-f} df' = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{f'-f_0}{f'-f} - 1 \right) \chi_2(f') df'$$

d'où, en tenant compte de la première des formules (19) :

$$F(f) + A_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(f' - f_0) \chi_2(f')}{f' - f} df'.$$

Ainsi la courbe $F(f) + A_0$ est la conjuguée par l'intermédiaire des formules de Kramers-Kronig de la courbe $(f - f_0) \chi_2(f)$. Donc, en vertu des résultats de la page 332 :

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} [F(f) + A_0] df = B_0$$

où B_0 est le coefficient de $1/(f - f_0)$ dans le développement asymptotique de $(f - f_0) \chi_2(f)$, c'est-à-dire le coefficient de $1/(f - f_0)^2$ dans le développement asymptotique de $\chi_2(f)$. Si le second moment de $\chi_2(f)$ est fini, B_0 est nul. Il en est donc de même de :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [F(f) + A_0] df$$

qui représente l'aire totale comprise entre la courbe $F(f)$ et son asymptote ; ainsi les deux aires hachurées sont bien égales.

Le raisonnement ne serait pas valable si le second moment était infini. Pour la raie de Lorentz :

$$\chi_1 = -x/(1 + x^2)$$

$$F(x) = x\chi_1(x) = -\frac{x^2}{1 + x^2} = -1 + \frac{1}{1 + x^2}.$$

La courbe $F(x)$ a la forme indiquée figure 6.

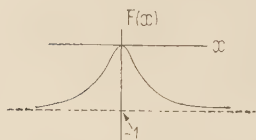


Fig. 6. — Courbe $F(f)$ pour une raie de Lorentz
 x représente la quantité $2\pi T_2(f - f_0)$.

Le problème est maintenant de savoir combien de coefficients A (et par suite combien de moments) on pourra déterminer par cette méthode sans être gêné par le bruit de fond et l'imprécision des appareils. La réponse dépend du rapport signal/bruit dans l'appareillage utilisé ainsi que de la forme de raie. Pour avoir un ordre de grandeur nous étudierons deux cas répandus de forme de raie :

a) *Raie gaussienne*. — La figure 7 représente la branche infinie de la courbe $F(f)$ correspondant au cas d'une raie gaussienne ; elle a été construite en utilisant les courbes de Pake et Purcell (1948). Les courbes (I) (II) (III) représentent les développements asymptotiques de $F(f)$ limités aux ordres 0, 2, 4 respectivement. L'examen de cette

figure montre que la donnée d'une courbe expérimentale gaussienne permettra de déterminer les coefficients A_0 , A_2 , A_4 (donc les second et quatrième moments); il suffira de faire coïncider la courbe expérimentale avec un développement $-A_0 - \frac{A_2}{(f-f_0)^2} - \frac{A_4}{(f-f_0)^4}$ dans la région $3,5 < x < 10$ [$x = 2\pi T_2(f-f_0)$].

Dans cette région χ_1 est supérieur au sixième de sa valeur maxima;

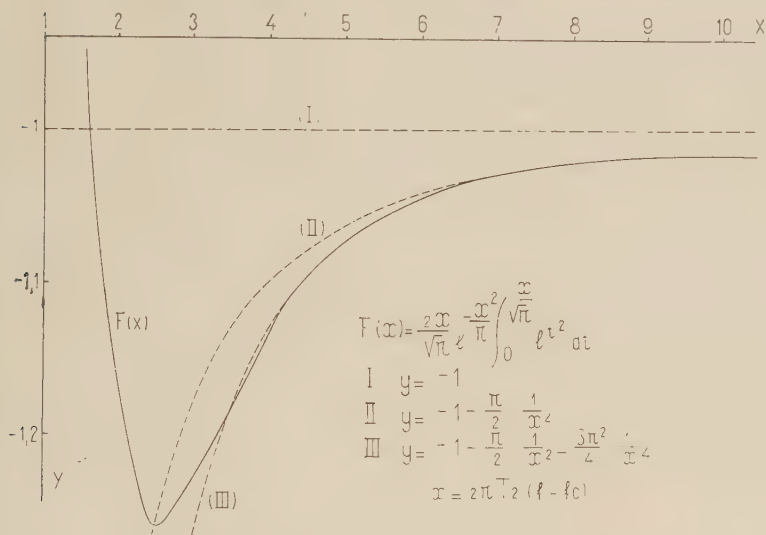


Fig. 7. — La courbe $F(f)$ pour une raie gaussienne et ses développements asymptotiques.

il faudrait donc des conditions expérimentales très mauvaises pour que le signal soit déjà noyé dans le bruit de fond. Les moments d'ordre supérieur à 4 ne peuvent être déterminés car il n'y a pas d'écart mesurable entre la courbe (F) et la courbe (III).

b) *Raie à partie centrale de Lorentz dite « courbe de Lorentz à cut-off »*. — Nous entendons par là les raies telles que celles qui sont prévues par la théorie d'Anderson : lorentzienne au centre, mais plus atténuée dans les ailes de sorte que le second moment est fini. Nous pouvons prévoir que la courbe $F(f)$ aura la forme indiquée figure 8.

Cette courbe est voisine de celle de la figure 6 (forme de Lorentz pure) mais elle coupe son asymptote et les deux aires hachurées sont égales. Une telle forme est beaucoup moins favorable à la mesure des moments que la forme de Gauss. Nous allons voir maintenant que même dans ce cas, la méthode permet de mesurer T_2 ; c'est ce temps T_2 qui nous servira alors à caractériser la forme de raie.

MESURE DU T_2 . — D'après ce qui précède :

$$T_2 = \frac{\chi_2(f_0)}{2\pi A_0}.$$

La mesure de A_0 permet donc de déterminer T_2 à condition que l'on

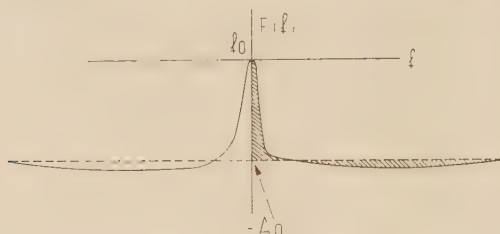


Fig. 8. — Courbe $F(f)$ pour une raie « lorentzienne à cut-off ».

mesure aussi $\chi_2(f_0)$. Cette dernière mesure sera possible si, en plus du signal de dispersion, le spectrographe peut aussi fournir le signal d'absorption *dans les mêmes conditions d'amplification*. Ce sera le cas du spectrographe utilisé dans nos expériences (chap. III).

CHAPITRE III

Dispositif expérimental.

Le schéma d'ensemble du montage est indiqué figure 9.

Un oscillateur stabilisé en fréquence par la méthode de Pound (Pound, 1947; Giraud, 1954; Hervé, 1955 a) alimente le spectrographe

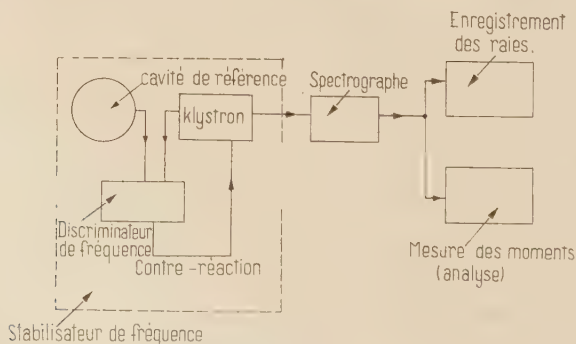


Fig. 9. — Dispositif expérimental.

qui peut être réglé à volonté pour donner le signal d'absorption ou le signal de dispersion.

Ces signaux sont envoyés sur un dispositif enregistreur (en pratique, ce sera un oscilloscope dont on photographiera l'image). En particulier, pour appliquer la seconde méthode de mesure des moments, il suffira d'enregistrer le signal de dispersion.

Le signal d'absorption peut par ailleurs passer dans un dispositif où il subit les transformations nécessaires à la mesure des moments par la méthode d'analyse harmonique.

Nous allons maintenant décrire les différents éléments de ce montage.

Oscillateur stabilisé. — Principe. — Le principe du montage de Pound est de stabiliser un klystron dont la fréquence f_k est sujette à fluctuations au moyen d'une cavité dont la fréquence de résonance f_c est bien définie si le Q est assez grand. Pour réaliser la stabilisation il faut coupler le klystron et la cavité au moyen d'un montage agissant comme discriminateur de fréquence (partie encadrée de la figure 9) c'est-à-dire donnant un signal proportionnel à $(f_c - f_k)$ (signal d'erreur).

Le signal d'erreur sera amplifié et réinjecté au klystron selon le schéma habituel des dispositifs à contre-réaction : il agira sur l'un des paramètres fixant la fréquence f_k du klystron (pratiquement la tension réflecteur) de façon à diminuer l'écart $(f_c - f_k)$. La stabilité ainsi obtenue sera évaluée par le « facteur de stabilisation » :

$$S = \Delta f_0 / \Delta f. \quad (20)$$

Δf est la valeur de $(f_c - f_k)$ quand la contre-réaction est branchée et Δf_0 la valeur de $(f_c - f_k)$ quand la contre-réaction est coupée.

Un raisonnement simple montre que :

$$S = 1 + AK.$$

où :

$$A = \frac{\text{tension de sortie du discriminateur}}{\text{valeur de } (f_c - f_k) \text{ à l'entrée du discriminateur}}$$

$$K = \frac{\text{variation de } f_k}{\text{variation de tension réflecteur}}.$$

Pour augmenter A , il faut amplifier le signal d'erreur avant de le réinjecter au klystron ; ceci était réalisé dans le premier montage de Pound, par un amplificateur à courant continu.

La réalisation d'un amplificateur à courant continu étant toujours délicate et les cristaux détecteurs faisant un bruit considérable aux très basses fréquences, Pound a proposé un montage dans lequel la tension d'erreur est obtenue sous forme modulée en haute fréquence (30 ou 60 Mc

en général); on peut alors l'amplifier dans un amplificateur « passe-bande » dont il suffira de détecter la sortie avant de la réinjecter sur le réflecteur du klystron. C'est ce dispositif « à amplification moyenne fréquence » que nous avons adopté.

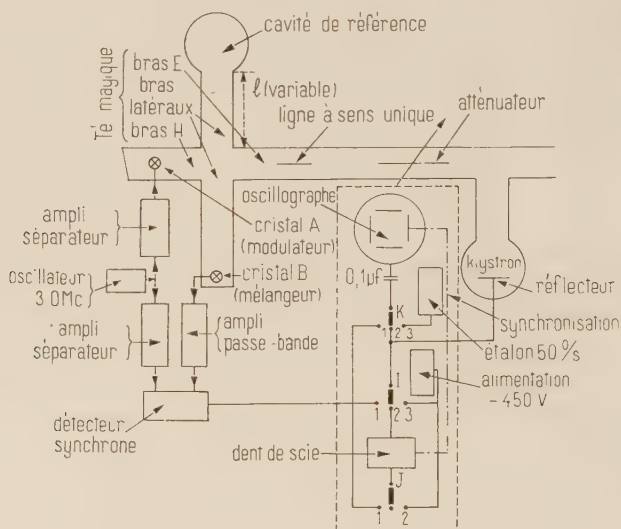


Fig. 10. — Montage stabilisateur de fréquence.

Le montage de Pound à amplification moyenne-fréquence (Montgomery, 1947 *a*; Giraud, 1954; Jeanpierre, 1955). — **PRINCIPE.** — Le schéma est celui de la figure 10, à l'exclusion de la partie encadrée qui représente le dispositif de réglage décrit à la page 341. On utilise comme discriminateur de fréquence un té magique. Le bras E est alimenté par une fraction de la puissance du klystron à stabiliser; le bras H est fermé sur une terminaison cristal adaptée A sur laquelle est appliquée la tension 30 Mc fournie par l'oscillateur local. L'un des bras latéraux est une ligne de longueur l variable terminée sur la cavité de référence; l'autre est fermé sur une terminaison contenant le cristal adapté B. L'onde réfléchie par la cavité passe dans le bras H où elle est modulée par le cristal A. Sur le cristal B se trouvent donc superposées :

- une onde de fréquence f_k venant directement du klystron,
- une onde modulée à la fréquence de 30 Mc/sec.

Aux bornes du cristal B apparaît un signal 30 Mc dont l'amplitude, calculée par Pound est :

$$e = \frac{E_0 m}{2\sqrt{2}} |\Gamma_c| \cos(\delta_c + \delta_0) \quad (21)$$

où E_0 est la tension hyperfréquence délivrée par le klystron, m le taux de modulation du cristal A, Γ_c le coefficient de réflexion de la cavité, δ_c le déphasage introduit par la cavité (il dépend donc de la fréquence) et δ_0 le déphasage dû aux longueurs de guide. Ce dernier déphasage, indépendant de la fréquence est réglable grâce à la longueur de ligne variable l .

La formule (21) peut s'écrire :

$$e = e_0 [(\Re \Gamma_c) \cos \delta_0 - (\Im m \Gamma_c) \sin \delta_0] \quad (22)$$

où :

$$e_0 = E_0 m / 2\sqrt{2}.$$

On calcule sans peine Γ_c :

$$\Gamma_c = -1 + \frac{2\alpha(\alpha+1)}{(\alpha+1)^2 + (2Qu)^2} - j \frac{4\alpha Qu}{(\alpha+1)^2 + (2Qu)^2} \quad (23)$$

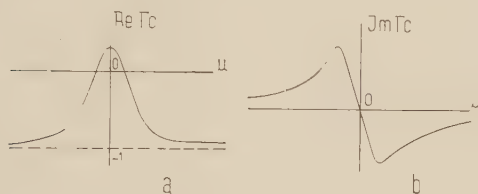


Fig. 11. — Partie réelle (a) et partie imaginaire (b) du coefficient de réflexion de la cavité.

où $u = \frac{f_k - f_c}{f_c}$, Q et α sont respectivement le facteur de qualité « à vide » et le coefficient de couplage de la cavité.

La figure 11 indique l'allure des courbes représentant $(\Re \Gamma_c)$ et $(\Im m \Gamma_c)$ en fonction de u , c'est-à-dire en fonction de l'écart de fréquence $(f_k - f_c)$. On voit que la seconde de ces courbes peut servir de discriminatrice de fréquence puisqu'au voisinage de la résonance $(\Im m \Gamma_c)$ est proportionnel à $(f_k - f_c)$. On réglera la longueur l de façon que :

$$\delta_0 = 3\pi/2.$$

La formule (22) montre que le signal 30 Mc qui sort du cristal B a pour amplitude :

$$e = e_0 (\Im m \Gamma_c) = -e_0 \frac{4\alpha Qu}{(\alpha+1)^2 + (2Qu)^2} \quad (24)$$

donc constitue bien le signal d'erreur désiré.

Ce signal est ensuite amplifié dans un amplificateur dont la bande passante, centrée à 30 Mc, est de 5 Mc. La tension d'erreur est finalement détectée linéairement par mélange avec un signal de référence prélevé sur l'oscillateur 30 Mc (détection synchrone).

Le découplage entre oscillateur et cristal modulateur d'une part et entre oscillateur et détecteur synchrone d'autre part est assuré par des amplificateurs très sélectifs.

RÉALISATION. — Les circuits 30 Mc et le montage 3 cm étaient identiques dans l'ensemble à ceux du montage original de Pound (1947).

Les klystrons employés ont été :

- un Amperex 2K25,
- un English Electronic Valve K 302,
- un Thomson-Houston TH 2203.

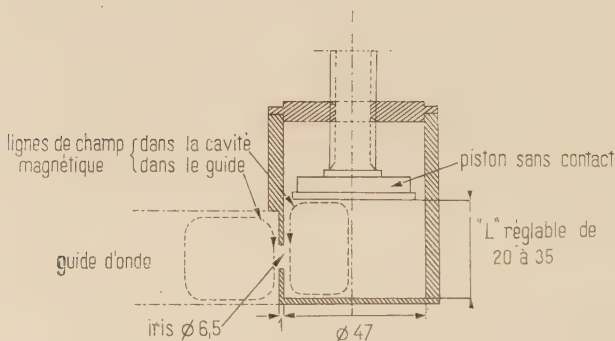


Fig. 12. — Coupe de la cavité de référence.

Ces klystrons sont sensiblement équivalents. Leur puissance nominale était de 30 mW. L'atténuateur est constitué d'une lame de bakélite enduite de graphite colloïdal dont on peut régler l'enfoncement dans le guide.

La ligne à sens unique LTT type DLH 09 C fonctionne par résonance ferromagnétique.

Le té et les terminaisons cristal sont du matériel Derveaux ; les cristaux sont du type IN 23 C.

La longueur variable de ligne entre le té et la cavité est réalisée par un déphaseur à lame diélectrique ; il est constitué (Montgomery, 1947 *b*) par une lame de trolitul que l'on peut déplacer latéralement dans le guide.

Aujourd'hui il serait préférable d'employer un déphaseur à ferrite réglable électriquement (Scharfman, 1956).

La cavité est en invar argenté pour éviter la dérive de fréquence due aux variations de température. Elle fonctionne dans le mode H_{011} . Pour obtenir un Q élevé, tout en évitant les interférences avec d'autres modes, nous avons adopté un rapport diamètre/longueur de l'ordre de 1,5 (Montgomery, 1947 c). Dans ces conditions, le diamètre D à adopter est de 47 mm. Pour accorder la cavité sur la fréquence désirée, on fait varier la longueur l au moyen d'un piston sans contact (fig. 12).

La cavité est couplée par réflexion au guide d'onde au moyen d'un iris percé dans la paroi latérale du cylindre. L'orientation relative du guide et de la cavité est évidemment telle que les lignes de champ dans le guide et dans la cavité se raccordent par continuité.

L'expression (24) montre que, près de la résonance, le signal d'erreur est proportionnel à :

$$\frac{\alpha}{(1 + \alpha)^2}.$$

Ce facteur est maximum pour $\alpha = 1$; nous avons donc cherché à réaliser un coefficient de couplage voisin de 1. Le diamètre du trou de couplage a donc été progressivement agrandi avant argenture jusqu'à ce que $\alpha = 1/7$; l'argent étant 50 fois plus conducteur que l'invar, on doit en effet gagner un facteur $\sqrt{50}$ par argenture. Nous avons été ainsi amené à choisir un diamètre de 6,5 mm. La mesure de Q et de α par les procédés classiques a donné pour la cavité argentée :

$$\begin{aligned} Q &= 17\,500 \pm 1\,000. \\ \alpha &= 1,4 \pm 0,1. \end{aligned}$$

Nous verrons d'ailleurs que la mesure de Q et de α se fait très simplement à l'aide du dispositif de réglage décrit ci-dessous.

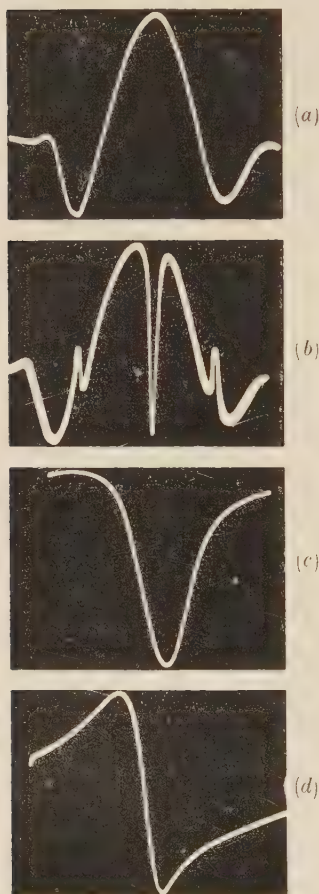
Dispositif de réglage (Hervé, 1955 a). — La marche correcte du montage dépend de trois paramètres qui doivent être réglés avant le branchement de la contre-réaction : polarisation de la sortie du détecteur, accord mécanique du klystron, longueur de ligne variable.

Le réglage simultané de ces trois paramètres est long et délicat (Giraud, 1954). Nous avons donc adjoint au stabilisateur proprement dit le dispositif de réglage représenté dans le cadre pointillé de la figure 10. Il consiste essentiellement en un générateur dent-de-scie que l'on peut intercaler en différents points du circuit par le jeu des commutateurs I et J. Un oscillographe, synchronisé par la dent-de-scie, permet d'observer les tensions variables ainsi créées en d'autres points du circuit. Le circuit comprend en outre une alimentation réflecteur

classique (-450 V) et un générateur 50 c/s dont l'amplitude étalonnée permet de déterminer la sensibilité verticale de l'oscillographe.

Le réglage s'effectue par la suite d'opération, illustrée figure 13.

Fig. 13.



a) La dent de scie est intercalée entre l'alimentation -450 V et le réflecteur du klystron (I en 2, J en 2) ; l'oscillographe est branché à la sortie du détecteur synchrone (K en 1), la cavité est désaccordée. On voit apparaître sur l'écran les modes du klystron ; on note, de part et d'autre du signal principal les échos dus à l'emploi d'une moyenne fréquence.

b) On agit sur l'accord mécanique du klystron (ou bien sur l'accord de la cavité) jusqu'à ce que la courbe de résonance de la cavité s'inscrive au centre du mode du klystron ; on note ici encore les « échos » de cette courbe de résonance.

c) On diminue l'amplitude de la dent de scie. On obtient, conformément à la formule (22), un mélange des deux formes de courbe de la figure 11.

d) On déforme le signal en agissant sur le déphaseur jusqu'à ce qu'il prenne la forme désirée c'est-à-dire celle de la figure 11 b. Il faut de plus que la tension d'erreur agisse dans le bon sens, c'est-à-dire que la pente à l'origine de la courbe de la figure 13 d soit opposée à la dent de scie. On le vérifie en envoyant directement la dent de scie sur l'oscillographe (K en 2). Si le signe de la pente n'est pas correct, on continue à agir sur le déphaseur jusqu'à ce que l'on obtienne le signal désiré. On égalise la polarisation continue de la sortie du détecteur synchrone à la tension d'alimentation et on relie cette sortie au réflecteur (I en 1). Le montage est alors en état de marche.

Utilisation du dispositif de réglage pour la mesure du Q et du coefficient de couplage de la cavité (Hervé, 1955 a). — Le signal d'erreur (formule (24) et figure 11 b) peut s'écrire :

$$e = e_0 \frac{2\alpha}{1 + \alpha} \frac{2Qcu}{1 + (2Qcu)^2} \quad (24)$$

où $Q_c = \frac{Q}{1 + \alpha}$ est le Q « en charge » de la cavité.

Ainsi, $1/Q_c$ est la différence entre les abscisses des deux pics. Quant au coefficient de couplage α , il est lié à la différence Δ entre les ordonnées des deux pics par la relation :

$$\alpha = \frac{\Delta}{2e_0 - \Delta}. \quad (25)$$

On pourra mesurer Q_c et Δ sur le signal d'erreur obtenu expérimentalement (fig. 13 d) : on étalonnera les abscisses en fréquences à l'aide de la caractéristique fréquence/tension réflecteur du klystron et les ordonnées en tension à l'aide du générateur étalonné 50 c/sec (K en 3, fig. 10).

Pour déterminer e_0 , on peut remarquer que (formule 22) e_0 est la valeur que prend le signal détecté lorsque :

$\delta_0 = \pi$ (c'est-à-dire pour le réglage du déphaseur qui donne un signal ayant la forme de la figure 11 a) et $(\text{Rel} e) = -1$ (c'est-à-dire, d'après la formule (23) pour $u = \infty$).

En définitive on agira sur le déphaseur de façon à obtenir sur l'oscillographe la courbe de la figure 11 a, puis on désaccordera la cavité : e_0 sera la valeur du signal détecté pour ce réglage particulier.

Le dispositif de réglage permet ainsi une mesure de Q_c et par conséquent de :

$$Q = Q_c(1 + \alpha).$$

Appliquée à la cavité du montage de Pound, cette méthode a confirmé les résultats donnés à la page 341.

Il est intéressant de l'appliquer à d'autres cavités que celle du montage stabilisateur. La mesure de Q et de α est en effet nécessaire à l'étude de nombreux problèmes : conductibilité, pertes dans les diélectriques, etc. La méthode qui vient d'être exposée remplacera avantageusement pour ces mesures les procédés classiques (Liebrecht).

Essai du montage de Pound. — On vérifie rapidement la stabilisation, à chaque mise en route de l'appareil, à l'aide du dispositif de réglage. Il suffit en effet d'intercaler la dent-de-scie entre la sortie du détecteur synchrone et le réflecteur du klystron (I en 2, J en 1, fig. 10) ; on crée ainsi une perturbation artificielle ; on observe comment réagit le montage en branchant l'oscillographe sur le réflecteur (K en 2). Le résultat obtenu est donné figure 14. Sur la dent-de-scie que l'on observerait en absence de stabilisation, s'inscrit un palier de stabilisation. De part et d'autre du palier, le montage décroche.

L'efficacité du montage sera caractérisée :



Fig. 14.

Palier de stabilisation.

a) par l'importance du palier, c'est-à-dire la perturbation maxima qui peut s'introduire sans que le montage décroche; dans notre montage elle était de 30 V environ, ce qui est amplement suffisant ;

b) par le facteur de stabilisation, tel qu'il a été défini formule 20. Pour le déterminer, il faudrait mesurer la variation de la fréquence d'oscillation lorsqu'on se déplace d'un bout à l'autre du palier de stabilisation. Nous avons essayé de faire cette mesure avec un ondemètre mais la variation était trop faible pour être mesurée. Tout ce que nous pouvons dire, c'est qu'une perturbation de 30 V produit une variation de fréquence Δf , inférieure à 0,3 Mc (précision optima de l'ondemètre, obtenue en utilisant les flancs de la courbe de résonance); sans stabilisation, cette perturbation produirait une variation Δf_0 de 60 Mc; le facteur est donc supérieur à 200 ; il est vraisemblablement beaucoup meilleur.

Nous avons vérifié que dans un domaine de quelques dizaines de mégacycles, la fréquence d'oscillation suit les variations de la fréquence de résonance de la cavité lorsque l'on déplace le piston d'accord de cette dernière.

Utilisation du montage de Pound comme spectrographe à dispersion (Hervé, 1955 b; Strandberg, Tinkham, Solt, Davis, 1956). — PRINCIPE. — Nous venons de voir que si la fréquence de référence du montage de Pound (fréquence de résonance de la cavité), vient à varier, le montage agit sur la tension réflecteur de façon à obliger le klystron à suivre la dérive en fréquence de la cavité. La variation de tension réflecteur (de l'ordre du volt par mégacycle) fournit une mesure commode de la variation de fréquence de la cavité. On peut ainsi suivre sur la tension réflecteur tout phénomène qui s'accompagne d'une variation de fréquence d'une cavité. Si en particulier, on soumet un échantillon paramagnétique placé dans la cavité de référence, à une expérience de résonance électronique, la dispersion, qui se traduira par une variation de la fréquence de résonance de la cavité, pourra être étudiée par ce procédé.

On aboutit ainsi à un spectrographe du type *autodyne*, c'est-à-dire dans lequel oscillateur et détecteur sont confondus.

RÉALISATION. — Le spectrographe autodyne à dispersion se compose en définitive (fig. 15) :

— du montage de Pound dans la cavité duquel on a placé l'échantillon à étudier ;

— d'un dispositif de balayage et d'observation à l'oscillographe analogue à celui qui sera décrit pour le spectrographe classique (pages 347 et 348).

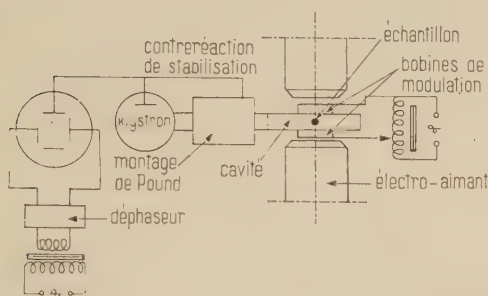
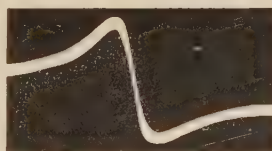


Fig. 15. — Spectrographe autodyne pour l'étude de la dispersion.

La figure 16 donne le signal obtenu avec un cristal de DPPH pesant 0,5 mg; compte tenu du benzène de cristallisation (Berthet, 1955 *b*; Sternberg, 1955), un tel cristal contient $6 \cdot 10^{17}$ centres paramagnétiques.

Nous comparerons ultérieurement les performances du spectrographe autodyne à celles du spectrographe classique.

Fig. 16. — Courbe de dispersion obtenue au spectrographe autodyne.



Le spectrographe. — Schéma d'ensemble et fonctionnement. — Nous avons utilisé le montage classique à Té magique (Berthet, 1955 *a* et 1957; Feher, 1957; Portis, 1953) représenté figure 17.

Le Té magique constitue un pont entre la cavité contenant l'échantillon paramagnétique et une impédance variable constituée par un obstacle réactif réglable (correcteur d'impédance Derveaux CR 33). Sur le cristal détecteur se mélange :

a) *l'onde réfléchie par la cavité.* — Lorsque l'on passe par la résonance électronique en faisant varier le champ magnétique auquel est soumis l'échantillon paramagnétique, l'amplitude de cette onde diminue par suite de l'absorption $\chi_2(f)$ et sa phase varie à cause de la dispersion $\chi_1(f)$;

b) *l'onde réfléchie par l'obstacle réactif.* — En réglant le coefficient de réflexion de l'obstacle, on peut faire varier l'amplitude et la phase de cette onde et rendre le montage sensible à l'absorption seule

ou à la dispersion seule ; ce choix fait, on pourra encore se placer dans les conditions de sensibilité optima.

Si le pont est rigoureusement équilibré en l'absence de résonance électronique, la puissance détectée est proportionnelle à $(\chi_1^2 + \chi_2^2)$. Un tel signal est peu intéressant parce qu'il est très faible et qu'il est un mélange de χ_1 et de χ_2 sous forme quadratique, alors que l'on désire

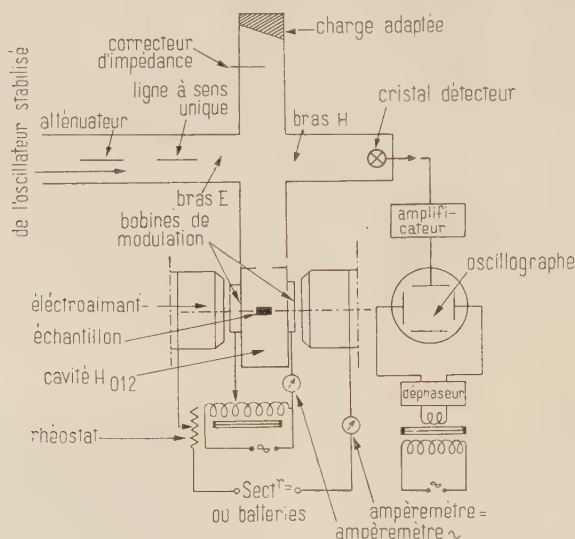


Fig. 17. — Schéma d'ensemble du spectrographe.

soit χ_1 , soit χ_2 sous forme linéaire. La sensibilité sera maxima pour un pont légèrement déséquilibré (1 μ W environ de puissance sur le cristal) en diminuant l'enfoncement de l'obstacle réactif. En général, la puissance détectée est une combinaison linéaire de χ_1 et χ_2 . En déplaçant l'obstacle réactif le long du guide, on peut obtenir pour des positions particulières un signal proportionnel à χ_1 seul ou à χ_2 seul ; le coefficient de proportionnalité est le même dans les deux cas, si la cavité est bien accordée sur la fréquence du klystron.

On peut ainsi obtenir successivement χ_1 et χ_2 dans les mêmes conditions d'amplification, ce qui est intéressant pour la mesure de T_2 sur les ailes de la dispersion (page 336 du chapitre II).

Les résultats précédents supposent que la tension aux bornes du cristal est proportionnelle à la puissance incidente (détection quadratique). C'est toujours le cas lorsque le klystron est à faible puissance (Berthet, 1955 c et 1957).

Nous utilisons une cavité rectangulaire opérant soit dans le mode H_{011} , soit dans le mode H_{012} . Le coefficient de couplage était voisin de $(2 + \sqrt{3})$, valeur réalisant la sensibilité maxima (Berthet, 1957 ; Feher, 1957).

Perfectionnements possibles. — a) Le réglage de la phase de l'onde réfléchiée par l'obstacle réactif pourrait être réalisé par un déphaseur à ferrite (Scharfman, 1956) ; l'obstacle réactif serait fixe et l'on pourrait supprimer la fente longitudinale nécessaire à son déplacement.

b) Pour des expériences de saturation, on pourrait compléter le dispositif par un amplificateur à ondes progressives (Warnecke, 1954) donnant la puissance suffisante pour réaliser la condition :

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \approx 1.$$

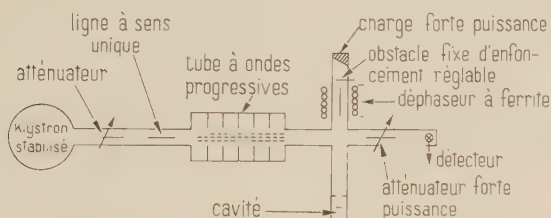


Fig. 18. — Projet de spectrographe à forte puissance.

Le schéma sera alors celui de la figure 18 :

Nous n'avons pas représenté le dispositif de balayage et d'observation à l'oscillographe ; il est identique à celui de la figure 17.

Balayage en champ magnétique. — Les raies de résonance sont balayées en champ magnétique au moyen de bobines de modulation qui font varier le champ autour d'une valeur centrale fournie par un électro-aimant.

L'ELECTRO-AIMANT (Baudouin, type 107) est à culasse symétrique et entrefer fixe de 45 mm. Pour les expériences où une grande stabilité n'est pas nécessaire (raies assez larges) l'électro-aimant était alimenté par le secteur 120 V continu du laboratoire. Pour les expériences plus fines, il était alimenté par une batterie d'accumulateurs 48 V, 150 Ah. Les fluctuations du champ obtenu, mesurées par résonance nucléaire de l'eau, étaient inférieures au dixième de gauss ; la dérive lente était beaucoup plus importante mais elle était facile à corriger manuellement à l'aide d'un rhéostat (fig. 17). L'usage de la batterie était indispensable pour la mesure des moments par analyse harmonique, le moindre

décentrage de la raie entraînant une erreur considérable sur les moments (nous avons vu que ce décentrage est immédiatement décelé par l'apparition des harmoniques pairs du signal).

LES BOBINES DE MODULATION sont alimentées par le secteur 50 c/s. Nous avons abandonné la disposition habituelle de ces bobines sur les pièces polaires de l'aimant. Cette disposition se justifie en résonance nucléaire où il faut un champ relativement faible, mais très homogène. En résonance électronique, on peut utiliser des bobines de rayon plus petit qui présentent le double avantage d'être moins encombrantes et de donner un champ plus important.

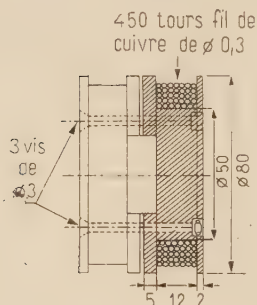


Fig. 19.
Bobines de balayage.

Nous avons donc réalisé des bobines fixées directement à la cavité; la figure 19 donne les cotes et le mode de fixation des bobines; la bobine de droite est représentée en coupe, celle de gauche en élévation. On note, au centre, l'encoche pour le passage de la cavité.

Ces bobines donnent couramment des balayages de 500 gauss. Il nous est arrivé, en poussant pendant quelques dizaines de seconde l'intensité, de réaliser des balayages de 2 à 3 000 gauss.

Mesure du champ de balayage. — Elle était faite par comparaison avec le champ fourni par des bobines d'Helmholtz étalonnées. Nous avons utilisé une petite bobine d'induction de 6 mm de diamètre extérieur et comportant 2 900 tours de fil; elle était placée d'abord dans le champ à mesurer puis dans le champ connu des bobines d'Helmholtz. Nous sommes arrivés à la conclusion que l'amplitude de balayage était de 355 gauss pour un courant de 1 ampère efficace dans les bobines.

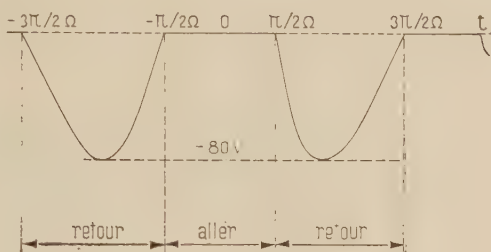
Cette mesure a été vérifiée en mesurant la largeur de balayage par une autre méthode: mesure de la variation de champ magnétique continu nécessaire pour déplacer une raie d'un bord à l'autre du balayage.

Observation des raies à l'oscillographe. — Le signal de résonance est d'abord amplifié par un amplificateur basse-fréquence classique à liaison par résistances et capacités. Les condensateurs de liaison sont de 4 μ f, les découplages d'écrans de 16 μ f; ces valeurs importantes sont nécessaires pour éviter toute déformation de signaux par déphasage. Le signal est envoyé ensuite sur l'amplificateur vertical de l'oscillographe.

Le balayage horizontal est assuré par le secteur convenablement déphasé.

Un dispositif d'extinction du retour peut éventuellement être utilisé : on applique au wehnelt le signal représenté figure 20 ; il s'agit d'un signal sinusoïdal coupé une alternance sur deux. Le faisceau électronique de l'oscillographe est ainsi interrompu pendant le retour du balayage.

Fig. 20. — Tension appliquée au wehnelt en fonction du temps (Ω est la pulsation du balayage).



Comparaison du spectrographe autodyne et du spectrographe classique. — La SENSIBILITÉ est à peu près la même (10^{15} à 10^{16} centres de DPPH, soit environ $1 \mu\text{g}$ de DPPH).

Le spectrographe autodyne donne la courbe de DISPERSION PURE alors qu'avec le spectrographe classique, il est assez difficile de préciser quand le signal obtenu est la courbe d'absorption (ou de dispersion) pure. Il est d'ailleurs possible d'obtenir avec le spectrographe autodyne la courbe d'absorption, au prix d'une petite complication de montage (Strandberg, Tinkham, Solt, Davis, 1956).

Le spectrographe autodyne permet la mesure ABSOLUE de χ_1 . En effet χ_1 est relié à la variation Δf_c de la fréquence de résonance f_c de la cavité par la relation :

$$\frac{\Delta f_c}{f_c} = 2\pi\zeta\chi_1$$

où ζ est le coefficient de remplissage.

Or, ici, Δf_c se déduit immédiatement du signal (variation de tension réflecteur) au moyen de la caractéristique fréquence/tension réflecteur du klystron.

Au contraire, dans le spectrographe classique, le coefficient de proportionnalité entre χ_1 (ou χ_2) et le signal dépend des réglages, du niveau du champ radioélectrique, des caractéristiques de la cavité et du cristal détecteur. On ne peut pratiquement faire que des mesures relatives.

Par contre, le spectrographe autodyne est d'un emploi plus délicat. Il faut, en effet, que l'échantillon soit assez grand pour que la sensibilité soit suffisante mais, d'autre part, le Q doit rester assez grand pour que le stabilisateur fonctionne.

Réalisation de la mesure des moments par analyse harmonique
(Hervé, 1957 *e*). — La mise en œuvre de cette méthode nécessite :

a) la réalisation du signal « synthétique » $s_1(t)$ à partir du signal « naturel » $s(t)$;

b) l'analyse harmonique du signal $s_1(t)$.

Le dispositif adopté est schématisé figure 21.

Le signal naturel $s(t)$ est obtenu à la sortie du spectrographe réglé pour l'absorption. Il passe dans un étage dont le gain est l'unité en valeur absolue et qui inverse le signe du signal ; à la sortie de cet

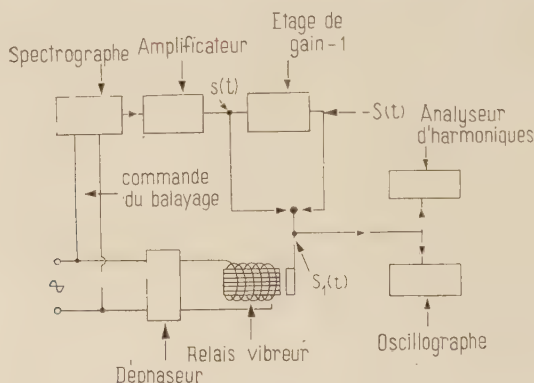


Fig. 21. — Schéma d'ensemble du dispositif de mesure des moments par analyse harmonique.

étage, on obtient donc $-s(t)$. Un relais réalise le signal synthétique par commutation entre les signaux $s(t)$ et $-s(t)$ ainsi obtenus. Le relais est alimenté par le secteur avec un déphasage réglable de telle façon que la commutation se fasse bien à la fin de l'« aller » et à la fin du « retour » du balayage. Le signal synthétique est enfin, d'une part, observé à l'oscillographe, d'autre part, analysé dans l'analyseur harmonique.

Nous allons maintenant décrire les différents éléments de ce dispositif.

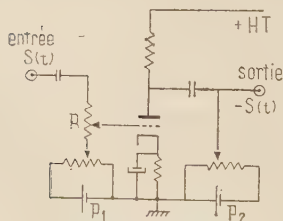


Fig. 22. — Etage de gain -1, avec restitution de la composante continue du signal.

Etage de gain — 1. — Il est constitué essentiellement par un tube amplificateur à liaison RC (fig. 22) dont le gain est réglé à l'unité (en valeur absolue) au moyen du potentiomètre d'entrée R. Le rôle des piles

P_1 et P_2 et de leurs potentiomètres est de restituer la composante continue du signal $s(t)$ qui avait disparu à cause des jonctions par condensateurs. Le réglage de ces potentiomètres doit être effectué avec soin.

sinon les courbes « aller » et « retour » ne se raccorderont pas et le signal obtenu à la sortie du vibreur ne sera pas le signal $s_1(t)$ désiré.

Relais vibreur. — C'est le relais Siemens TBv 3 000,1 le noyau est polarisé; la palette vibre donc bien à la fréquence du secteur et non au double de cette fréquence. Les contacts sont en platine. Si le réglage des contacts est correct (le plus serré possible) les rebondissements sont imperceptibles à l'oscillographe.

La figure 23 montre le signal naturel (a) et le signal synthétique (b) obtenus avec 0,5 mg de DPPH.

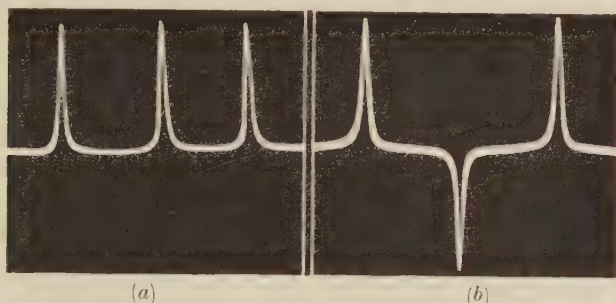


Fig. 23. — Signal naturel (a) et signal synthétique (b) observés à l'oscilloscope.

Analyseur harmonique. — C'est l'appareil General Radio n° 736 A. La détection est hétérodyne; elle permet d'amplifier et de filtrer à fréquence fixe et relativement élevée (50 kc). L'amplification et la bande passante (5 c/s) sont ainsi indépendantes de la fréquence et les mesures sont très précises ⁽¹⁾. L'appareil est en même temps très sensible puisqu'il peut analyser des signaux de 0,3 mV.

CHAPITRE IV

Résultats des expériences.

Nous avons éprouvé nos deux méthodes de mesure des moments dans deux domaines de la résonance électronique: celui des radicaux libres et celui des sels paramagnétiques. Nous avons pu ainsi prouver que ces nouvelles techniques étaient intéressantes en pratique. Nos expériences ont de plus apporté une contribution à l'étude de la forme

⁽¹⁾ Je remercie M. G. Dumas de la Société Silec, qui a bien voulu me prêter cet analyseur.

de raie en résonance électronique. D'une part, elles constituent une vérification expérimentale directe des formules de Van Vleck quand la structure cristalline du corps étudié est connue (cas des sels paramagnétiques). Réciproquement, les formules de Van Vleck étant admises les résultats expérimentaux donnent des renseignements quantitatifs sur la concentration des centres paramagnétiques et sur la nature des interactions qui s'exercent entre eux.

Les résultats portent uniquement sur le second moment et seront présentés de la façon suivante :

a) *Méthode par analyse harmonique.* — Il était nécessaire d'effectuer la mesure pour plusieurs valeurs du balayage car on ne sait pas *a priori* quelle amplitude de balayage est nécessaire pour que la contribution des « ailes » de la raie soit négligeable. Nous donnerons donc comme résultat expérimental la courbe représentant le second moment mesuré en fonction de l'amplitude de balayage (voir par exemple fig. 26). La valeur théorique du second moment qui correspondrait à un balayage infini est donnée par l'ordonnée de l'asymptote horizontale de cette courbe.

b) *Mesure sur les ailes de la courbe de dispersion.* — Nous avons vu que le second moment se lit directement sur la courbe (fig. 5 b) :

$$F(f) = (f - f_0) \chi_1(f)$$

ou plutôt, puisqu'ici les raies sont balayées en champ magnétique, sur la courbe :

$$F(H) = (H - H_0) \chi_1(H).$$

C'est donc cette courbe $F(H)$ que nous donnerons comme résultat expérimental (fig. 24).

Parmi les radicaux libres, nous avons étudié ceux créés dans un charbon de sucre par un traitement thermique et le DPPH sous forme solide, d'une part, et en solution benzénique, d'autre part. Comme exemple de sel paramagnétique, nous avons choisi le classique sulfate de manganèse.

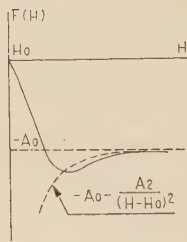


Fig. 24. — Mesure du second moment sur la courbe $F(H)$.

Étude d'un charbon de sucre (Hervé, 1957 d). — **Nature du charbon et du paramagnétisme qu'il présente.** — On sait que divers charbons naturels et de nombreuses substances organiques carbonisées présentent un paramagnétisme, facilement détecté par résonance électronique (pour la bibliographie, voir Uebersfeld, 1955 et les Colloques de Buffalo, juin 1957 et Londres, septembre 1957 ; Gabillard, 1956). Les raies présentent les caractères de résonances de radicaux libres : elles sont fines et intenses, ce qui prouve l'importance de l'interaction d'échange. L'explication la plus satisfaisante du paramagnétisme des charbons est

fournie par Bennett, Ingram et Tapley (1955) : les charbons sont formés de cycles de carbones dont la cohésion est assurée par liaisons covalentes. Certaines de ces liaisons sont rompues au moment de la carbonisation ou par des traitements thermiques ultérieurs. Ainsi apparaissent des spins « célibataires », d'où un paramagnétisme analogue à celui des radicaux libres. Tout à fait différent est le paramagnétisme des graphites (Castle, 1953) qui s'apparente plutôt à celui des semi-conducteurs. La largeur et l'intensité de la raie du charbon dépend beaucoup du traitement thermique qu'il a subi. En vue d'obtenir la raie la plus étroite possible, celui que nous avons utilisé était préparé selon la méthode proposée par Gabillard (1956) ⁽¹⁾ :

a) On carbonise du dextrose (sucre de raisin) à 450° ; par broyage au mortier, on obtient une poudre très fine.

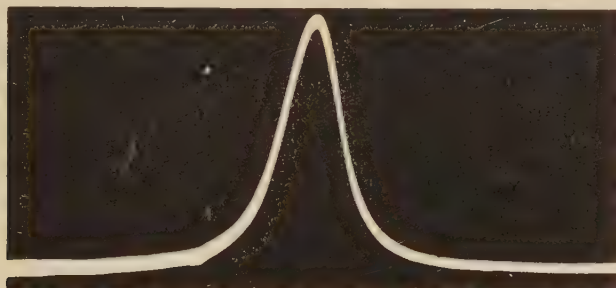


Fig. 25. — Courbe d'absorption du charbon.
Largeur totale du balayage : 2,7 gauss.

b) La poudre est placée dans un tube où elle est dégazée pendant 48 heures à 570° ; lorsque la pression est de 10^{-4} mm de mercure, le tube est scellé.

c) Le tube est recuit pendant 8 heures à 650° (Gabillard, 1956).

La largeur de raie est alors de 0,3 gauss (lorsqu'on opère à 9 400 Mc) (fig. 25).

Mesure du second moment. — Nous avons appliqué la méthode d'analyse harmonique. Cette méthode est, en effet, particulièrement adaptée aux raies étroites ; on peut sans peine réaliser un balayage très supérieur à la largeur de raie et atteindre ainsi le second moment théorique.

La figure 26 donne le résultat des mesures en fonction de l'ampli-

(1) Ce charbon m'a été donné tout préparé par M. R. Gabillard, Ingénieur au Centre Européen de Recherche Nucléaire. Je l'en remercie vivement.

tude de balayage ; le second moment théorique déduit de ce diagramme est :

$$(\overline{H - H_0})^2 = 11 \pm 2 \text{ gauss}^2$$

ou, traduit en fréquences :

$$(\overline{f - f_0})^2 = 31 \pm 6 \text{ Mc}^2.$$

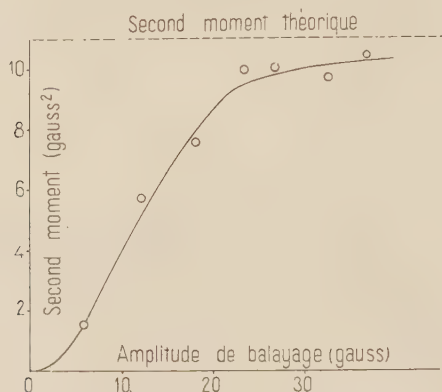


Fig. 26. — Second moment de la raie du charbon.

Interprétation. Dosage des centres paramagnétiques. — Il n'y a pas ici de couplage notable avec des spins nucléaires (couplage hyperfin), le charbon étant essentiellement constitué de carbone, dont le noyau a pour spin : zéro. La valeur du second moment prévu par la théorie de Van Vleck, est donnée par la formule (3) qui, traduite en champ magnétique, s'écrit :

$$(\overline{H - H_0})^2 = 5,1 (g\beta n)^2 S(S + 1). \quad (26)$$

La mesure que nous avons réalisée permet donc de déterminer n (nombre de centres paramagnétiques par centimètre cube) ; on trouve :

$$n = (1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{20} \text{ centres par centimètre cube.}$$

On voit ainsi un exemple de l'application de la mesure des moments au dosage en centres paramagnétiques (lorsqu'on est sûr que ce second moment est d'origine dipolaire). D'ordinaire, ce dosage se fait en mesurant l'intensité de la raie par comparaison avec celle d'une raie connue. Cette mesure est toujours assez délicate. En effet, si l'on enregistre les deux raies par deux expériences successives, on n'est jamais sûr que les réglages et surtout le Q de la cavité sont restés les mêmes dans les deux expériences ; si l'on cherche à obtenir simultanément les deux raies en plaçant les deux échantillons côte à côte dans le spectro-

graphe, les deux raies se superposent souvent car les facteurs g sont en général très voisins.

On voit donc que le dosage par la mesure du second moment, bien qu'un peu plus compliqué peut remplacer avantageusement la méthode classique.

Importance de l'interaction d'échange. — Le second moment mesuré est beaucoup plus grand que le carré de la largeur à mi-hauteur (qui est ici de 0,3 gauss). Il y a donc un important rétrécissement par échange. Nous pouvons chiffrer l'importance de l'interaction d'échange dans le formalisme de la théorie d'Anderson. L'interaction dipolaire est caractérisée par la fréquence :

$$f_p = \sqrt{(f - f_0)^2} = 5,6 \text{ Mc.}$$

D'autre part, la demi-largeur mesurée en fréquence est 0,40 Mc et doit être égale à f_p^2/f_e ; on en déduit que :

$$f_e = 80 \text{ Mc.}$$

Ainsi se trouve mesurée l'énergie d'échange : $W_e = hf_e$.

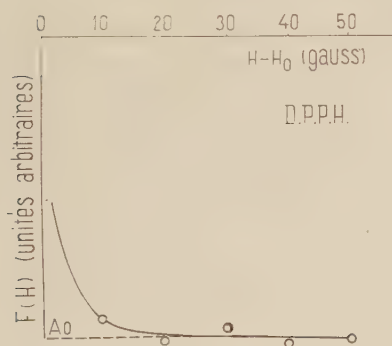


Fig. 27.

Courbe $F(H)$ pour le DPPH solide.

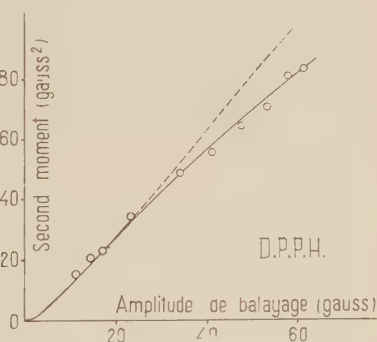


Fig. 28.

Second moment de la raie du DPPH (analyse harmonique).

Étude du DPPH solide (Hervé, 1957 d). — Résultats des mesures.

— La courbe $F(H)$ destinée à la mesure par la courbe de dispersion est donnée figure 27. Elle est du type signalé à la page 335 du chapitre II et illustrée par la figure 8, où la méthode ne peut pas s'appliquer. Une telle forme est l'indice d'une importante interaction d'échange. Nous avons alors essayé la méthode d'analyse harmonique. Les résultats obtenus sont donnés figure 28. Cette courbe reste nettement ascendante dans tout le domaine étudié et ici encore, l'on ne peut déterminer

aucune asymptote horizontale : elle n'existe pas ou est située très loin. Nous allons montrer que cette dernière hypothèse est la bonne.

Interprétation. — La figure 28 montre que le second moment serait très supérieur à 80 gauss². La formule (26) de Van Vleck donne, dans le cas du DPPH, un second moment de 40 000 (Mc)². La largeur à mi-hauteur est de 10 Mc environ. Nous en déduisons la fréquence d'échange :

$$f_e = 8\,000 \text{ Mc.}$$

Ici encore il y a un important rétrécissement d'échange. Sur la figure 28 est tracée en pointillé la courbe qui correspondrait à une forme de Lorentz pure. On voit que la forme de Lorentz permet d'interpréter les résultats pour les balayages inférieurs à 30 gauss mais, ensuite la courbe expérimentale tourne sa concavité vers le bas et s'écarte de la forme de Lorentz. Ceci confirme que la courbe expérimentale doit avoir une asymptote horizontale (alors que la courbe pointillée présenterait une asymptote oblique comme on peut le voir par un calcul rapide sur la formule de Lorentz). Cette forme de la raie du DPPH lorentzienne au centre mais plus atténuée dans les ailes, a été signalée par Martin (1954) à 30 Mc à partir de photographies directes.

Nous avons vu que la théorie d'Anderson prévoit une raie de cette forme ; toutefois elle prévoit que l'écart à la forme de Lorentz doit devenir sensible pour des champs dont l'écart au champ de résonance est de l'ordre de $H_e = (h/g\beta)f_e$ soit ici $H_e = 3\,000$ gauss environ. On voit expérimentalement que l'écart à la forme de Lorentz se manifeste beaucoup plus tôt.

Mesure du T_2 associé à la forme de raie. — Si nos méthodes ne permettent pas d'atteindre le second moment théorique, elles permettent la mesure du T_2 associé à la forme de raie, selon les procédés exposés aux pages 331 et 336.

En effet la mesure de :

$$T_2 = \frac{1}{2} \frac{\chi_2(f_0)}{\int_{-\infty}^{\infty} \chi_2(f) df} = \frac{1}{2} \left(\frac{h}{g\beta} \right) \frac{\chi_2(H_0)}{\int_{-\infty}^{\infty} \chi_2(H) dH}$$

se ramène en définitive à la mesure de l'aire de la courbe d'absorption puisque $\chi_2(H_0)$ est immédiatement mesurable sur le signal d'absorption. Or l'aire de la courbe d'absorption se déduit :

— soit de l'ordonnée de l'asymptote de la courbe $F(H)$ que l'on mesure sur la figure 27 ;

— soit de la valeur limite de $\Delta H. a_1$ (a_1 étant la composante à 50 c dans la méthode d'analyse harmonique) ; on constate en faisant varier ΔH que cette limite est pratiquement atteinte pour $\Delta H > 20$ gauss environ.

Nous avons ainsi constaté que : $T_2 = 1/2\pi\Delta f$, où Δf est la demi-largeur de raie exprimée en fréquence, ce qui confirme bien la forme lorentzienne de la partie centrale de la raie.

Nous avons en effet trouvé (pour une orientation particulière du cristal de DPPH) :

Demi-largeur de raie : en champ magnétique : 1,6 gauss, soit en fréquence : $\Delta f = 4,5 \cdot 10^6$ c/s.

Mesure de T_2 : $T_2 = 3,5 \cdot 10^{-8}$ sec.

Étude du DPPH en solution (Hervé, 1958). — On sait (Berthet, 1957) que si l'on met le DPPH en solution, la raie s'élargit et, pour une dilution suffisante (de l'ordre de M/200) est décomposée en cinq pics de structure hyperfine. Nous avons étudié des solutions dans le benzène assez concentrées, donnant une raie unique, dans le but de déterminer l'influence de la concentration sur le second moment. Si l'on dilue davantage pour résoudre la structure hyperfine, le signal devient trop faible pour être soumis à la mesure des moments. D'ailleurs, nous verrons que nos mesures sur la raie simple donnent autant d'indication sur l'interaction hyperfine que n'en donnerait la mesure du second moment de la structure résolue.

Préparation des solutions. — Nous avons préparé une solution contenant 10^{19} centres paramagnétiques par centimètre cube (soit une concentration en DPPH de M/60, ou encore 6,6 g de DPPH par litre de benzène) puis, à partir de la solution mère, des solutions contenant 9, 8, ... 3×10^{18} centres par centimètre cube (avec cette dernière, la structure hyperfine commençait à se deviner).

Mesure du second moment. — Nous avons appliqué les deux méthodes et vérifié leur bon accord.

Mesure sur la courbe de dispersion. — La figure 29 donne les courbes $F(H)$ obtenues pour des volumes égaux de solution, et les mêmes conditions d'amplification, l'ordonnée A_0 de l'asymptote horizontale est ainsi proportionnelle à l'intensité de la raie donc à la concentration.

La valeur du second moment déduite de ces courbes est, aux erreurs expérimentales près, *indépendante de la concentration*, bien que la partie centrale de la raie s'élargisse à mesure que la concentration diminue. Ce second moment constant est égal à :

$$(180 \pm 20) \text{ gauss}^2.$$

Méthode d'analyse harmonique. — Nous avons opéré comme pour le charbon et avons réussi à atteindre les « moments théoriques ». Le résultat est identique à celui obtenu par la courbe de dispersion.

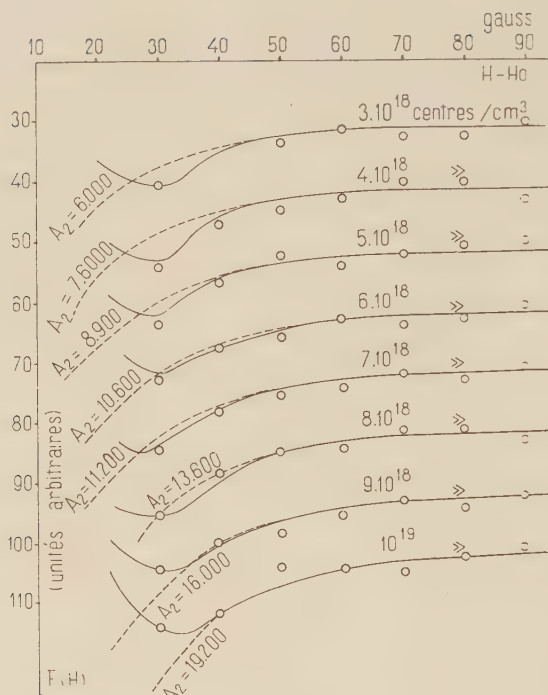


Fig. 29. — Courbes $F(H)$ pour les différentes solutions de DPPH.

Interprétation. — Ce résultat prouve que l'interaction dipolaire a une influence négligeable sur l'élargissement de la raie. en effet, d'après la formule (26), l'interaction dipolaire donne une contribution proportionnelle au carré de la concentration. On vérifie d'ailleurs que, pour la solution la plus concentrée, cette contribution ne serait que de $0,1 \text{ gauss}^2$ alors que la largeur de raie observée est de l'ordre de 20 gauss . La formule (3) montre qu'à l'inverse du couplage dipolaire, le couplage hyperfin donne au second moment une contribution indépendante de la concentration. Cette contribution, traduite en termes de champ magnétique s'écrit en effet :

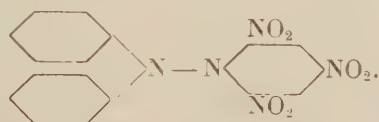
$$(\overline{H - H_0})^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{a_1}{g\beta} \right)^2 I^{(1)}(I^{(1)} + 1) + \frac{1}{3} \left(\frac{a_2}{g\beta} \right)^2 I^{(2)}(I^{(2)} + 1) + \dots \quad (27)$$

où les constantes de couplage $a_1, a_2, \dots$, de l'électron célibataire avec les noyaux sont bien indépendantes de la concentration.

Le résultat expérimental s'explique donc de la façon suivante : seuls, le couplage hyperfin et le couplage d'échange ont une influence notable sur la forme de raie ; le couplage d'échange resserre et fait fusionner

les différentes composantes du spectre hyperfin selon le processus prévu par la théorie d'Anderson (chapitre I), mais, comme toujours, n'influe pas sur le second moment. Ainsi le second moment mesuré est d'origine purement hyperfine.

Pour préciser cette interprétation et montrer l'accord du résultat expérimental avec la formule théorique (27) il faudrait connaître les constantes de couplage $a_1, a_2, \dots$. L'électron célibataire étant très délocalisé (Berthet, 1957), il peut interagir avec tous les noyaux du radical, dont l'une des formules possibles est :



Cependant, le spectre de structure hyperfine, composé de cinq raies dont les intensités sont proportionnelles à 1, 2, 3, 2, 1, s'interprète facilement en admettant :

a) que l'électron célibataire interagit principalement avec les deux noyaux d'azote centraux (ne faisant pas partie d'un radical NO_2) ;

b) que les constantes de couplage à ces deux noyaux sont égales. En effet, l'azote ayant pour spin 1, le spectre hyperfin d'un électron couplé à deux noyaux d'azote se composera de 9 raies centrées sur les champs :

$$H m_1^{(1)}, m_1^{(2)} = H_0 + \left(\frac{a_1}{g\beta} \right) m_1^{(1)} + \left(\frac{a_2}{g\beta} \right) m_1^{(2)}$$

où :

$$m_1^{(1)} = -1, 0, 1 \quad m_1^{(2)} = -1, 0, 1.$$

Si, de plus, $a_1 = a_2$, certaines de ces raies se superposent pour donner un spectre de cinq raies dont les intensités sont proportionnelles à 1, 2, 3, 2, 1. L'expression (27) donne finalement pour $a_1 = a_2 = a$, $I^{(1)} = 1$ et $I^{(2)} = 1$:

$$(H - H_0)^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{a}{g\beta} \right)^2.$$

De la valeur expérimentale de $(\bar{H} - H_0)^2$, on peut déduire celle de $(a/g\beta)$ c'est-à-dire de l'espacement entre niveaux hyperfins :

$$\frac{a}{g\beta} = 11,7 \pm 0,6 \text{ gauss.}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle (11,2 gauss) déterminée par Berthet (1957) en prenant la limite pour des concentrations de plus en plus faibles de la séparation entre pics de la structure résolue.

Étude du sulfate de manganèse. — Nous avons cherché à appliquer les méthodes de mesure des moments à des raies beaucoup plus larges que celles étudiées jusqu'ici. Le sulfate de manganèse se prêtait bien à de telles études : de plus, les résultats étaient faciles à interpréter, la structure chimique étant ici beaucoup plus simple que celle des radicaux libres. Nous avons ainsi étudié SO_4Mn anhydre et SO_4Mn cristallisé sous la forme $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

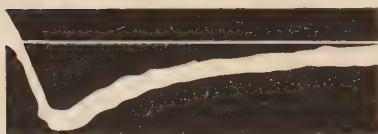


Fig. 30. — Courbe de dispersion de $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Largeur totale du balayage : 3 000 gauss.

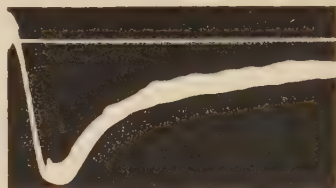


Fig. 31. — Courbe de dispersion de SO_4Mn anhydre. Largeur totale du balayage : 3 000 gauss.

Mesure des moments. — Nous utilisons l'amplitude maximum de balayage réalisable avec l'appareillage, soit 1 200 à 1 500 gauss, ce qui correspond à un courant de 4 ampères supportable par les bobines de balayage, à condition que la manipulation soit assez rapide.

La méthode d'analyse harmonique n'a pas permis d'atteindre le second moment théorique : comme dans le cas du DPPH solide (fig. 28), la courbe du second moment en fonction de l'amplitude de balayage restait ascendante dans tout le domaine étudié. Ceci n'est pas étonnant puisque l'amplitude de balayage, même lorsqu'elle atteignait 1 500 gauss n'était pas très grande par rapport à la largeur de raie, qui est de 1 000 gauss environ pour $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, de 520 gauss pour SO_4Mn anhydre.

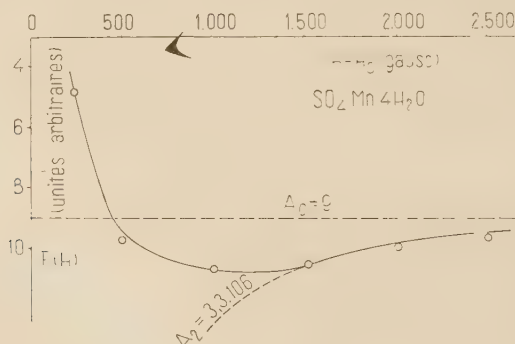


Fig. 32. — Courbe $F(H)$ déduite de la figure 30.

Les figures 30 et 31 donnent les courbes de dispersion enregistrées pour $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et SO_4Mn anhydre ; les figures 32 et 33 donnent les courbes $F(H)$ correspondantes.

C'est la branche de la courbe de dispersion relative aux champs supérieurs à H_0 que nous avons enregistrée ; l'autre branche risquerait en effet d'être déformée par interférence avec la raie centrée à $-H_0$ due à la seconde composante circulaire du champ radioélectrique.

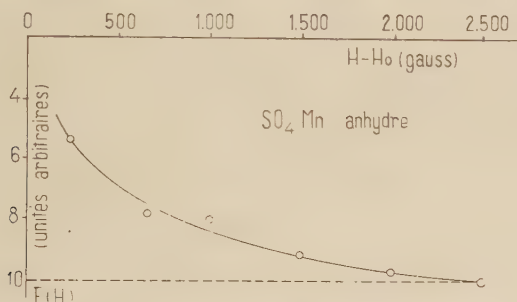


Fig. 33. — Courbe $F(H)$ déduite de la figure 31.

Résultats et interprétation. — $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. — De la figure 32, on déduit un second moment de :

$$(4 \pm 1) \cdot 10^5 \text{ gauss}^2.$$

Ce résultat est en bon accord avec la formule théorique (26) qui donne dans ce cas : $4,16 \cdot 10^5 \text{ gauss}^2$ pour la contribution dipolaire au second moment. L'interaction hyperfine a donc ici une influence négligeable. On peut d'ailleurs vérifier qu'il doit en être ainsi au moyen de la formule (27) qui donne ici ($I=2$) pour la contribution hyperfine au second moment :

$$\overline{(H - H_0)^2} = (a/g\beta)^2$$

$a/g\beta$ est l'écartement entre pics de la structure hyperfine. Cette structure a été résolue en diluant le manganèse dans un support diamagnétique (Schneider et England, 1951, Van Wieringen, 1955) ; on connaît donc par l'expérience la valeur de $a/g\beta$ qui est 80 gauss environ. Ainsi la contribution hyperfine au second moment n'est que $6\,400 \text{ gauss}^2$ et tout à fait négligeable par rapport à la contribution dipolaire.

SO_4Mn ANHYDRE. — Comme dans le cas du DPPH solide, la courbe $F(H)$ (fig. 33) ne permet pas de mesurer le second moment. Une telle forme de courbe est l'indice d'une importante interaction d'échange ; l'existence d'un échange important est d'ailleurs confirmé :

a) par une température de Curie élevée (24°K) ;

b) par le rétrécissement de la raie ; le second moment calculé par la formule (26) est en effet $2,2 \cdot 10^6$ gauss², soit $(1\,500 \text{ gauss})^2$ alors que la demi largeur est de 260 gauss. Dans la théorie d'Anderson, l'échange serait caractérisé par le champ :

$$H_e = (1\,500)^2 / 260 \approx 10^4 \text{ gauss}$$

ou encore par la fréquence :

$$f_e = 3 \cdot 10^4 \text{ Mc.}$$

Nous pouvons comme dans le cas du DPPH solide, utiliser la courbe de la figure 33 à la mesure du T_2 qui nous servira à caractériser la largeur de raie.

Nous avons trouvé :

$$T_2 = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ sec.}$$

Le T_2 déduit de la largeur à mi-hauteur en admettant que la raie est exactement lorentzienne serait $2,3 \cdot 10^{-10}$ sec.

CONCLUSION. — Les expériences décrites dans ce chapitre montrent concrètement l'emploi que l'on peut faire de nos méthodes de mesure des moments. On peut noter que le domaine d'application n'est pas le même pour les deux méthodes. La mesure par analyse harmonique demande des raies *étroites* de façon que le balayage puisse être d'un ordre de grandeur très supérieur à la largeur de raie.

La mesure sur la courbe de dispersion ne s'applique pas aux formes voisines de celle de Lorentz. En résonance électronique, ce sont les raies étroites (fortement rétrécies par échange) qui ont cette forme ; le domaine d'application de la mesure sur la courbe de dispersion est donc celui des raies *assez larges*.

L'exposé des résultats nous a permis de plus de montrer ce que peut apporter la mesure des moments à l'étude des formes de raie (vérification des théories, évaluation du couplage d'échange, dosages des centres paramagnétiques) dans des cas divers de résonance électronique.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons obtenu des résultats nouveaux dans trois directions différentes.

Amélioration du spectrographe. — Nous avons stabilisé le klystron alimentant le spectrographe selon le montage de Pound. Nous avons par ailleurs proposé l'emploi de ce montage lui-même, d'une part comme spectrographe autodyne à haute sensibilité, d'autre part comme dispositif de mesure du Q et du coefficient de couplage des cavités.

Mesure des moments. — Nous avons imaginé deux méthodes nouvelles pour mesurer les moments d'une raie ; nous en avons établi la théorie complète et mené à bien la réalisation.

Application à la résonance électronique. — Nous avons fait la preuve de l'intérêt de ces nouvelles méthodes en les appliquant avec succès à l'étude de plusieurs raies de résonance électronique.

— L'étude du charbon a mis en lumière l'application possible de la mesure des moments au dosage des centres paramagnétiques.

— L'étude du DPPH nous a permis d'identifier les interactions qui déterminent la forme de raie ; nous avons prouvé qu'en solution ce sont le couplage hyperfin et le couplage d'échange qui sont prépondérants.

— L'étude du sulfate de manganèse nous a permis de contrôler les formules de Van Vleck.

Nos méthodes pourront d'ailleurs être utiles dans des domaines autres que la résonance électronique (autres branches de la spectroscopie, étude des phénomènes aléatoires et mesure des moments de leurs fonctions de distribution. . .). La « mesure sur les ailes de la courbe de dispersion » deviendra « la mesure sur les ailes de la conjuguée par les formules de Kramers-Kronig ». Dans le cas où l'on ne dispose pas naturellement de cette conjuguée, on pourra peut-être réaliser la mesure à l'aide d'une machine analogique, utilisant le fait que dans un réseau électrique, l'amplitude et la phase sont liées par les formules de Kramers-Kronig (Murakami, Corrington, 1948).

BIBLIOGRAPHIE

- ABRAGAM (A.). — 1955 : *Cours du C. E. A.*, **1** et **2** (C. E. N., Saclay) ; 1956 : *Cours du C. E. A.*, **4** (C. E. N., Saclay), a) 132 ; b) 147.
- ANDERSON (P. W.). — *Journal of the Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 316.
- ANDERSON (P. W.) et WEISS (P. R.). — *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 269.
- ANGOT (A.). — *Compléments de mathématiques à l'usage des ingénieurs*, 1949, 328.
- BAGGULEY (D. M. S.) et GRIFFITHS (J. H. E.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65 A**, 594.
- BENNET (J. E.), INGRAM (D. J. E.) et TAPLEY (J. G.). — *Journ. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 215.
- BENZIE (R. J.). — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64 A**, 507.
- BERTHET (G.). — a) *Onde électrique*, 1955, **35**, 489 ; b) *C. R.*, 1955, **240**, 57 ; c) *C. R.*, 1955, **241**, 1730 ; a) *Cahiers de Physique*, 1956, **67**, 6 ; b) *Arch. Sci.*, 1956, **9**, 92.
- BLOEMBERGEN (N.) et POUND (R. V.). — *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 8.
- BLOEMBERGEN (N.), PURCELL (E. M.) et POUND (R. V.). — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 679.

- BLOEMBERGEN (N.) et WANG (S.). — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 72.
 CASTLE (J. G.). — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1063.
 DICKE (R. H.). — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 99.
 DICKE (R. H.) et ROMER (R. H.). — *Rev. Sci. Instr.*, 1955, **26**, 915.
 ESCHENFELDER (A. H.) et WEIDNER (R. T.). — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 869.
 FAÏN (V. M.). — *Journ. Phys. Exp. Theor. U. R. S. S.*, 1957, **32**, 607, ou :
Soviet Phys., 1957, **5**, 501.
 FEHER (G.). — *B. S. T. J.*, 1957, **36**, 449.
 GABILLARD (R.). — *Arch. Sci.*, 1956, **9**, 316.
 GABILLARD (R.) et MARTIN (J.-A.). — *C. R.*, 1954, **238**, 2307.
 GIRAUD (M.). — Diplôme d'études supérieures, Paris, 1954.
 GORTER (C. J.), VAN DER MAREL (L. C.) et BÖLGER (B.). — *Physica*, 1955, **21**, 103.
 GRIVET (P.). — *C. R.*, 1951, **233**, 397.
 HAHN (E. L.). — *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 297 et **80**, 580.
 HERVÉ (J.). — a) *C. R.*, 1955, **241**, 746; b) *C. R.*, 1955, **241**, 794; a) *C. R.*, 1957, **244**, 1475; b) *C. R.*, 1957, **244**, 1182; c) *Arch. Sci.*, 1957, **10**, 114; d) *C. R.*, 1957, **245**, 653; *C. R.*, 1958, **246**, 262.
 JEANPIERRE. — Thèse Paris, 1955.
 KRAMERS. — *Atti del Congresso internazionale dei Fisici* (Como), 1927.
 KRONIG (R. DE L.). — *Journ. Opt. Soc. Amer.*, 1926, **12**, 547; *Physica*, 1939, **6**, 33.
 LEIBRECHT. — Non publié.
 MARTIN (J. A.). — Diplôme d'études supérieures, Paris, 1954.
 MONTGOMERY (C. G.). — *Technique of Microwave Measurements* (McGraw Hill), a) 58; b) 570; c) 300.
 MURAKAMI (T.) et CORRINGTON (M. S.). — *R. C. A. Rev.*, 1948, **9**, 602.
 PAKE (G. E.) et PURCELL (E. M.). — *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1184.
 PORTIS (A. M.). — *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1071.
 PORTIS (A. M.) et KIP (A. F.). — *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1953, **28**, 9.
 POUND (R. V.), 1947. — Reference MONTGOMERY, 1947 a.
 PURCELL (E. M.). — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 681.
 SCHARFMAN (H.). — *P. I. R. E.*, **44**, 1956, 1456.
 SCHNEIDER (E. E.) et ENGLAND (T. S.). — *Physica*, 1951, **17**, 221.
 STERNBERG (M.). — *C. R.*, 1955, **240**, 990.
 STRANDBERG (M. W. P.), TINKHAM (M.), SOLT (I. H.) et DAVIS (C. F.). — *Rev. Sci. Instr.*, 1956, **27**, 596.
 UEBERSFELD (J.). — Thèse Paris, 1955.
 VAN VIECK (J. H.). — *Phys. Rev.*, 1940, **57**, 426; *Phys. Rev.*, 1948, **74**, 1168.
 VAN WIERINGEN (J. S.). — *Faraday Soc. Discussion*, 1955, **19**, 118.
 VLADIMIRSKY (K. V.). — *Nuclear Instruments*. North Holland Publishing Co. (Amsterdam), 1957, 329.
 WALLER (I.). — *Zeits. f. Phys.*, 1932, **79**, 380.
 WARNECKE (R.). — *Onde électrique*, 1954, **325**, 323.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Spins et ultrasons.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 11 juin 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

*Le Vice-Président du Conseil
de l'Université de Paris,*

J. PÉRÈS.

